Journal

für

Chemie und Physik

in Verbindung

mit

mehreren Gelehrten

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXVII. Band.

(Der dritten Reihe siebenter Band.)

Mit drei Kupfertafeln.

Halle,

bei Eduard Anton.

1833.

Neues Jahrbuch

der

Chemie und Physik.

Eine wissenschaftliche Zeitschrift

des

pharmaceutischen Instituts zu Halle.

Unter besonderer Mitwirkung

der

HH. Benzenberg, Bischof, Böttger, Brandes, Duflos, Fechner, Fuchs, Goebel, Kämtz, von Kobell, Nöggerath, Ohm, Otto, Pellisor, Prückner, Reichenbach, Schübler, Schweigger, Stromeyer, Wach, Wackenroder, Weisse, Wurzer und Zeise,

herausgegeben

vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel,*

außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

Siebenter Band.

(1833. Band I.)

Mit drei Kupfertafeln.

Halle,

bei Eduard Anton.

1833.

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Zur organischen Chemie S. 1—29.

Zweites Heft.

Experimentelle Nachweisung, dass *nicht die Totalschwingungen* tönender Körper, sondern die Vibrationen ihrer kleinsten Theile, oder *Molecularschwingungen*, den Ton hervorbringen 169. Eine durch Fingerzug in Schwingungen versetzte gespannte Saite hört bei stärkeren Totalschwingungen schon auf zu tönen, während, ungleich weniger merkbare, durch Hammerschläge erregte Schwingungen derselben oft sehr starke Töne hervorbringen 170. Analoge Erscheinungen 172. Eine genau in Form der ihr angemessenen trochoïdischen Curve schwingende Saite tönt nie 174. Bei Saiteninstrumenten wird der Ton jederzeit, entweder durch *einzelne durchgreifende Stösse* hervorgelockt, wie bei allen Schlaginstrumenten, oder durch *ein System sehr kurzer, in bestimmten Zeiträumen auf einander folgender Stösse*, wie bei den Streichinstrumenten, wozu der Verfasser auch die *Aeolsharfe* rechnet 175. Jeder Stoss wirkt entweder *activ* tonerregend, durch primäre oder unmittelbare locale Compression der Saitenmolecüle *ebend.*, oder *passiv*, durch secundäre oder mittelbare Compression, in Folge der winkelförmigen Krümmung der Saite 176. Auch die Qualität der musikalischen Töne deutet darauf hin, dass der Grund derselben tiefer, als in den Totalschwingungen, als solchen, gesucht werden müsse *ebend.* Die leichte Fortpflanzung auch kleinerer Stösse durch verhältnissmässig selbst ungeheure rigide elastische Körper ist hierbei bisher viel zu wenig berücksichtigt worden 177. Von dem Beugungswinkel der Saite geht die erste Erregung der molecularen Tonschwingungen aus, und die Totalschwingung der Saite ist blos das Mittel, diese erste momentane Molecularschwingung in abgemessenen Intervallen zu wiederholen, bis die Winkelform der Saite sich in die klanglose Trochoïdalschwingung aufgelöst hat 178. Ueber das gleichzeitige Mitklingen höherer Antheile des Tones 179. Theorie der *Aeolsharfe* auf diesem Standpuncte *ebend.* Wirkungsart des Luftstosses auf die Saiten 180. Einfluss einer Ungleichheit in der Masse des Saitencylinders 181. Qualität und Intensität des Tones abhängig von den Molecülen des tönenden Körpers *ebend.* (176.) Die Saiten (wie auch die schwingenden Luftsäulen in Blasinstrumenten) sind daher *nicht als selbsttönende*, sondern nur als *tonerregende* Körper zu betrachten 182, die sogenannten *Resonanzboden* dagegen als die *eigentlich tönenden* Körper 183. Transversale Totalschwingungen derselben möglichst zu verhindern, ist der Zweck der sogenannten Seelen flacher Resonanzboden *ebend.* Ueber *Wheatstone's* sogenannte Polarisation des Schalls auf diesem Standpuncte 184. Die gewölbte Bauart der Violine ist wesentlich und *Savart's* viereckige Geige ein Unding 185. (Fortsetzung folgt.)

Zur organischen Chemie. S 186 — 203.

Zusammenstellung der neuesten wichtigsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie, von *Ad. Duflos* S. 186—203. (Fortsetzung von S. 150—168.)

Benzamid (*Benzoylamid*), dem Oxamid analog 185. Merkwürdiges Verhalten beim Krystallisiren 187. Bildung eines eigenthümlichen süssen, wahrscheinlich sehr einfach zusammengesetzten Oeles bei dessen Destillation 188. Elementar-Zusammensetzung des Benzoylamids 189. — *Benzoë-Aether* analysirt *ebend.* — *Benzoïn*, eine krystallisirte, mit dem reinen Bittermandelöl isomere (oder polymere?) Verbindung (Bittermandelöl-Kampfer) 190. — Bemerkungen von *Berzelius* über binär und ternär zusam-

Fünftes Heft.

Zur Akustik S. 227—249.

Die schwingende Luftsäule in Blasinstrumenten ist ebenfalls nur als *tonerregender*, die solide Masse des Instruments hingegen als der *tönende* Körper zu betrachten 227. Bedeutender Einfluss der Qualität der Masse, sowie der Dicke der Wände von Blasinstrumenten auf ihren Ton 228. Orgelpfeifen können nur auf der Windlade selbst richtig gestimmt werden 230. Ueber des Abt *Vogler's* wohlgelungene Bildung der tiefsten Töne 32 füssiger Orgelpfeifen durch zweckmässige Combination der Töne zweier Sechzehnfüsser *ebend.* Ueber *F. Striegel's* in Leipzig ausgezeichnete Blasinstrumente 231. Wink für Baumeister *ebend.* Je enger Blasinstrumente gewunden sind, desto schwieriger sprechen sie an *ebend.* Ueber die Mundstücke der Blasinstrumente und insbesondere dem *der menschlichen Stimme* 232. Nachweisung, dass nur dann ein Ton entstehen könne, wenn das eine Stimmritzenband stärker gespannt ist, als das andere, welches allein in diesem Fall in Schwingung versetzt werden kann, durch Versuche mit künstlichen Stimmritzen 232, und Erklärung dieser Erscheinung 233. Täuschende Nachahmung des Tons einer schönen Menschenstimme 234. Die kesselförmigen Mundstücke der *Trompeten*, *Posaunen*, *Hörner* und *Serpente* dienen blos zur Bildung der *Lippen*, welche allein das wahre tonerregende Werkzeug sind, und dabei als *Schnarrwerk* wirken 235. Ueber die Art dieser Wirkung 236. Auch die Mundstücke der *Oboën*, *Fagotte* und *Clarinetten* gehören, in Folge ihrer vibrirenden Blätter, zu den *Schnarrwerken* 237. Durch Theorie und Versuch unterstützte Nachweisung der Art ihrer Wirkung, insbesondere bei den Fagotten und Oboën 238 und bei den Clarinetten 139. Erläuternde Versuche mit sogenannten Stimmen von Kindertrompeten 240. Eigenthümliche Art von schwingenden Membranen 241. Bei allen diesen Instrumenten ist die Luftsäule im Innern nur Medium und der Einfluss ihrer Länge nur secundär, in den sogenannten *Flötenwerken* hingegen ist sie die *tonerregende* Ursache selbst 242. Dahin gehört das *Pfeifen mit dem Munde* 242, (welches öfters mit Unrecht den Schnarrwerken beigesellt worden 237) der *Vogelruf der Jäger* 243, die *Flötenwerke der Orgeln* und *Flöten* u. s. w., deren Wirkungsweise speciell erklärt wird 244. Ueber die Bewegung der Luft in Pfeifenröhren und einfache Formel die Lage der Schwingungsknoten in denselben zu erforschen 345. Theorie der *Seitenlöcher* 246. Hörröhre, welche nicht brausen 249.

Zur physischen Geographie und Meteorologie S. 249—267.

Siebentes und achtes Heft.

(*)

Verbesserungen.

S. 169. S. 227 u. a. a. O. lies „Pellisov" anstatt „Pellisor."
S. 334 Z. 7. 8. 9 u. 11 von unten ist „Taf. IV. Fig. 1. 2. 3. 4. 5 u. 6." zu streichen, indem die französischen Journale diese, im Originale bezeichneten, Figuren schuldig geblieben sind.

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper*,

vom

Dr. *Reichenbach* zu *Blansko*.

Achte Fortsetzung *).

Unter den *Erzeugnissen der Zerstörung organischer Körper* findet das Kreosot viele nahe Verwandte; über einige, namentlich organische Säuren, habe ich mich schon ausgesprochen, Wichtig ist ferner sein Verhalten zum

Alkohol; mit diesem geht es Lösungen nach allen Verhältnissen kalt ein, auch Weingeist von 0,82 thut noch dasselbe. In 10 Theile Alkohol gab ich einen Theil Kreosot bei einer Temperatur von 20° C. Hierzu mischte ich nach und nach 11 Theile Wasser, ohne Veränderung zu bewirken. Erst beim Zusatze des zwölften Antheiles Wasser trat Trübung und theilweise Fällung des Oels ein. — Weder aus Weingeist noch aus Alkohol schlägt Aether das Kreosot nieder.

Aether mischt sich damit in jedem Verhältnisse.

Kohlensulphurid ebenso.

Eupion hängt überaus innig in den Producten der trockenen Destillation mit dem Kreosot zusammen, und beide, die in jeder Menge in einander löslich sind, hängen einander auch so fest an, dass ihre vollständige Trennung eine der Hauptschwierigkeiten der abgesondert reinen Darstellung eines jeden für sich abgiebt. Insbesondere verfolgt das Kreosot das Eupion auf das Hartnäckigste durch

*) Vgl. Bd. VI. S. 345 ff.

alle Destillationen hindurch, und umgekehrt schleicht das Eupion dem Kreosot in solche Verbindungen nach, in denen man es gar nicht ahnet, insofern es für sich allein in ihnen gar nicht löslich ist. So z. B. folgt es ihm sowohl in concentrirte Kalilösungen, als auch in Schwefelsäure, in welche beide das Eupion für sich allein nicht eingeht. Man hat daher bei Analysen empyreumatischer Stoffe diese gegenseitige Anhängigkeit mit unablässiger Aufmerksamkeit zu bekämpfen. — Winterszeit habe ich indess Fälle beobachtet, wo das Kreosot und Eupion sich freiwillig und von selbst von einander trennten. In der Wärme war die Mischung klar, vereint und hatte bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 0,90. Sobald ich sie auf beiläufig 0° und darunter erkalten liess, trennte sie sich in 2 Theile; die obere war vorwaltend eupionhaltig, die untere war vorwaltend kreosothaltig, jede aber enthielt beide Stoffe in verschiedenen Verhältnisen. Kalt geschüttelt mischten sie sich nicht, sondern lagerten sich sogleich wieder übereinander, getrennt und klar; erwärmt liessen sie sich jedesmal vereinen, um kalt jedesmal sich wieder zu scheiden. Dieser Fall kommt öfters schon bei gewöhnlichen Rectificationen gemeinen Thiertheers vor; auch bei Rapsöltheer habe ich ihn beobachtet. Das Mischungsverhältniss habe ich nicht untersucht, es lässt sich aber im Ganzen bei bekannten specifischen Gewichten leicht mittelst einer algebraischen Gleichung finden.

Wenn aus einem Gemenge von Kreosot und Eupion dieses letztere entfernt werden soll, so kann man sich des grössern Theiles desselben durch Behandlung mit Aetzkalilauge entledigen, welche sich mit viel Kreosot und wenig Eupion verbindet, und wenig Kreosot mit viel Eupion unaufgelöst lässt. Letztere Mischung erkennt man leicht an einer Art von Blumengeruch, der sie charakterisirt, und am milden Geschmacke, beides Wirkung vorwaltenden Eupions. — Handelt es sich umgekehrt darum, aus einer gemischten Flüssigkeit, worin das Eupion schon sehr vorwaltet, einer solchen also, wie sie so eben von der Behandlung mit Kali ungelöst übrig geblieben, das darin

hängen gebliebene Kreosot auszuscheiden: so kann man sich mit Vortheil concentrirter Schwefelsäure bedienen, welche, wenn Kali sich bereits nicht weiter wirksam zeigt, dem Eupion mittelst starken Umschüttelns noch eine bedeutende Menge Kreosot entreisst, freilich nicht, wie schon oben angegeben, ohne auch etwas Eupion, doch verhältnissmässig wenig, mitaufzunehmen.

Steinöl mischt sich mit Kreosot in allen Verhältnissen.

Essigäther ebenso.

Naphthalin wird in der Wärme fast in doppelter Menge des angewandten Kreosots gelöst und krystallisirt beim Abkühlen heraus.

Retinit wird kalt erst geschwellt, dann der farbige, dasselbe trübende Theil nur langsam ausgezogen, und ein klares Skelet zurückgelassen, das von Kreosot durchdrungen ist. Nun in Alkohol gebracht, wird das Kreosot herausgenommen, und der Retinit wieder undurchsichtig, aber blässer als zuvor. Abermals in Kreosot zurückgegeben, wird er wieder klar u. s. f.

Asphalt bräunt das Kreosot, schwillt an, löst sich aber nur theilweis auf.

Bernstein benimmt sich ebenso. Das Kreosot kann demnach zu einer Scheidung der näheren Bestandtheile der Erdharze künftig wahrscheinlich mit Erfolge benutzt werden.

Elastisches Erdpech von Derby bräunt das Kreosot etwas.

Schlackiges Erdpech von eben daher, so wie

Steinkohle und

Braunkohle aus der Quadersandstein - Formation, werden, weder kalt, noch siedend, im Geringsten angegriffen. — Ich habe auf alle diese fossilen, mehr oder minder empyreumatischen Substanzen ein besonderes Augenmerk werfen zu müssen geglaubt.

Moder, den ich in schönem, reinen Zustand aus dem Innersten einer grossen Kalkhöhle zu gewinnen Gelegenheit

fand, ward insoweit im Sieden angegriffen, dass er das Kreosot braun färbte.

Paraffin, der Stammgenosse, ist wider Erwarten sehr wenig geneigt zu Verbindungen mit Kreosot. Im reinen Zustande löst es sich kalt gar nicht einmal darin auf. Nimmt man Wärme zu Hülfe, so schmelzt es zwar damit zusammen, kaum ist aber die Abkühlung herangekommen, so fällt es fast alles schon wieder heraus, kann getrennt und auf Fliesspapier rein abgesondert werden. Ist die Mischung mit Eupion complicirt, so bildet dieses den Vermittler zwischen jenen beiden, und das Paraffin ist dann in eben dem Verhältniss in Kreosot löslicher, als es reicher an Eupion ist. Die Scheidung kann dann durch gelinde Destillation bewerkstelligt werden, wo das Eupion meist mit Kreosot zuerst übergeht, und das Paraffin mit diesem zuletzt ziemlich allein lässt, welches dann, wenn man die letzteren Antheile des bruchweis abgenommenen Destillats erkalten lässt, von selbst in krystallisirten Blättchen heraus fällt; am Vollständigsten aber bewirkt man die Trennung mittelst Wasserdestillation, wo die Hitze niedrig genug bleibt, um das Paraffin am Ueberdestilliren zu hindern, und das Kreosot, das in der Wassersiedhitze eine ziemliche Tension hat, fast frei von Paraffin übergeht, durch eine nochmalige gute Behandlung aber völlig frei davon gewonnen werden kann. — Auf die geringe Verwandtschaft des Paraffins zum Kreosot gründet sich auch die Methode, die ich in meiner Abhandlung über das erstere *) zu seiner Darstellung angegeben habe. Wenn man nämlich Theeröl, welches meist aus Eupion, Kreosot und Paraffin besteht, mit Weingeist behandelt, d. h. mit wässerigem Alkohol, so löst er beide Erstere grösstentheils auf, und das Paraffin, welches schwerlöslich im Weingeist ist, bleibt mit etwas Eupionhaltigem Kreosot zurück, als eine klumpige, halbflüssige Masse, aus welcher in geringer Kälte schon sich Paraffinflitter absondern, die man auf dem Filter sammeln, und

---

*) Dieses Jahrbuch Bd. XXIX. S. 436.

durch bloses Auspressen von dem übrigen unreinen Eupion und Kreosot befreien kann. Ebenso erklärt sich hieraus die zweite, später von mir angegebene Methode, Paraffin durch blose gutgeleitete Rectificationen des Theeröls, ohne alle Reagentien, zu erlangen; man treibt es dabei so zusammen, dass es blos mit Kreosot noch in Verbindung steht, und dann bei einiger Erkühlung frei herausfällt.

Unter den sogenannten *organischen Stoffen* sind es besonders die Harze, harzartigen Farbstoffe und ähnliche Körper, auf welche das Kreosot eine sehr kräftige Einwirkung zeigt, indem es sie alle schon kalt entweder zerlegt, oder ganz auflöst. Sein Lösungsvermögen übersteigt hierin zum Theile selbst den Alkohol, zum Theile zeigt es sich bestimmter charakterisirt. Es könnte vielleicht als zu weitläufig getadelt werden, wenn ich alle Erfahrungen, die ich hierüber sammelte, mittheilen wollte; ich will mich daher kurz zu fassen suchen. Es wird nämlich

Kolophon kalt vollständig gelöst,
Aloëharz ebenso,
Benzoëharz ebenso,
Galban ebenso,
Guaiak ebenso;
Gummilak hinterlässt einen Absatz,
Jalapp ebenso;
Lupulin wird gelb ausgezogen,
Rhabarber und
Curcuma schön goldgelb,
*Lackmus*würfelchen (heiss) schön blau.
Anime hinterlässt Antheile.
Mastix wird vollständig gelöst,
Sandarac ebenso.
Elemi hinterlässt Antheile.

Farbige Auszüge werden kalt gebildet aus

Cochenille, ein rothgelber,
Drachenblut, intensiv rother,
Sandelholz, rother,

Gelbsandel, blassgelber,
Orseille, intensiv purpurner,
Krapp, gelber,
Safran, goldgelber, langsam entstehend,
Saflor, schwach gelblicher,
Orlean, gelbrother.

Zu *Indigo* zeigt das Kreosot eine interessante Verwandtschaft, indem es das *Indigblau* auflöst. Nach *Crum* durch Sublimation bereitet, und in Kreosot gebracht, wird es zwar kalt nicht angegriffen, in der Hitze aber schnell mit schönem Hochblau gelöst, das im durchgehenden Lichte purpurn erscheint, mit blauen Rändern. Die Lösung ist constant, fällt sich in der Kälte nicht, und wird auch nicht durch feine Haarröhrchen getrennt; ein Tropfen auf Fliesspapier breitet sich gleichfarbig darauf aus. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung in Weingeist oder in Alkohol, so bemächtigt sich dieser des Kreosots, und das Indigblau wird langsam theilweise gefällt; besser geschieht diess im Wasser, nur muss die Menge des letztern verhältnissmässig grösser genommen werden. Bringt man umgekehrt wenig Alkohol in die Indigblauauflösung, so wird er aufgenommen ohne Fällung, und die Mischung wird bei genugsamem Alkohol purpurroth, wie Lackmustinctur. — Ich habe diese Beobachtung auf Indigo angewandt, wo sie vielleicht von Nutzen werden könnte. Kalt mit Kreosot zusammengebracht, erweicht er sich, ohne Zweifel durch Lösung des rothen Indigharzes, die Lösung nimmt aber kein Indigblau auf, sondern nur schwebende feine Theile, wovon sie undurchsichtig schwärzlich wird. Erhitzt man sie aber, so wird sie sogleich schön dunkelblau, indem das Indigblau sich auflöst. Am besten geschieht diess, wenn man den Indig vorher zu Pulver zerreibt, und dann mit Kreosot erhitzt; die ersten Lösungen zeigen sich vorzugsweise roth, wenn man nämlich stufenweis immer neues Kreosot aufgiebt und das alte abgiesst. Die folgenden werden mit jedem Aufsieden tiefer blau, oder vielmehr purpurn. Filtrirt, erhält man sie vollkommen klar und satt, während Glyadin u. s. w. auf dem Filter bleiben. Mit

Weingeist versetzt, wird die Lösung so schön purpurn als die mit Indigblau, und bildet nach einigen Stunden einen flockigen braunen Niederschlag, der aber kein Indigbraun ist. Bei Ueberfluss von Weingeist fällt Indigblau nieder. Aether lässt sich damit ohne Veränderung mischen. Concentrirte Essigsäure aber fällt das Indigblau in schönen blauen Nadeln. Mit so viel Wasser gemischt, dass das Kreosot darin sich beim Umschütteln auflösen kann, trübt es sich, und das Indigblau fällt langsam als blaues Pulver zu Boden. Es wird weder Coerulin noch Phoenicin gebildet, da die Niederschläge in Wasser unlöslich sind. Der grüne Farbenstich, den die Lösung in der Kälte zeigt, im Gegensatze gegen den hochblauen in der Siedhitze, und noch früher, leiten auf die Wahrscheinlichkeit, dass das Kreosot dem Indigblau Sauerstoff zu rauben und es zu reduciren vermöge, unter der Einschränkung, dass das Kreosot das Uebergewicht der Verwandtschaft zum Sauerstoff in der Kälte habe, während das Indigblau dieselbe in der Hitze behaupte, so dass sie sich wechselsweise denselben entreissen, je nach dem Wechsel der Temperatur und der durch dieselbe bedingten Verwandtschaftsstärken. Aus dem Gelb des oxydirten Kreosots und dem Blassblau des grösstentheils auf Weiss reducirten Indigblaues bildet sich dann das schwache Grün in der Kälte, aus dem auf Farblosigkeit zurückgeführten Kreosot und dem wieder oxydirten Indigblau das neuerdings wieder zum Vorscheine kommende Hochblau der Mischung in der Wärme.

Chlorophyll, frisch und kalt bereitet und noch im feuchten Zustand in Kreosot gebracht, löst sich darin kalt mit Leichtigkeit und giebt eine überaus schöne grasgrüne Oellösung, die später gelb wird.

Carthamin, sehr wenig im Sieden.

Unter den gemengten Farbstoffen wird das *Gummigutt* kalt in der Art entfärbt, dass die Lösung goldgelb wird, während das Harz seine Form nicht verändert, aber durchsichtig goldgelb und gallertartig wird.

Die Balsame, wie

Copaiva,

Mecca,

Peru und

Terpenthin, mischen sich unbedingt.

Das eigenthümlich schwer bezwingbare Verhalten des

Copals bleibt sich auch im Kreosot getreu, indem dieser sich zwar bedeutend aufschwellt, aber nur zu einem kleinen Antheile wirklich auflöst, noch weniger als der Bernstein. Die aufgeschwollene, elastische Masse zerfliesst bei der Erwärmung bis zur Siedhitze des Kreosots nicht. Unter den Harzen der jetzt lebenden Pflanzen ist er es allein, der dieses Verhalten mit den fossilen Harzen gemein hat.

Harnharz wird kalt nicht angegriffen, in siedendem Kreosot aber klar aufgelöst, was es auch nach dem Erkalten ungetrübt bleibt.

Ausgezeichnet ist das Verhalten des

Caoutschuks dadurch, dass es kalt in mehreren Tagen im Kreosot nicht im Mindesten afficirt, nicht einmal geschwellt wird, sondern ganz unverändert herauskömmt. Hierin bildet es einen auffallenden Gegensatz gegen seinen Gefährten, das Eupion, das mit so ausgezeichneter Leichtigkeit auf diese Substanz einwirkt, und sie kalt so gewaltig aufschwellt. Wenn man das Kreosot längere Zeit im Sieden erhält, so erweicht sich dann das Federharz, lässt sich zerrühren und unfreiwillig lösen.

Bienenwachs, gelbliches, wird in der Kälte theilweis, in der Wärme vollständig gelöst.

Cerin und

Myricin in der Wärme;

Cetin und

Cholesterin, auch blose Gallensteine, so wie Thiertheerfett, lösen sich schon in der Kälte.

Stearin aber wird kalt nicht aufgelöst. Schon die Stearinsäure zeigte nur schwache Neigung zu kalter Lösung. Stearin selbst aber bedarf der Schmelzung, um mit Kreosot sich zu vereinigen; und ist seine Menge etwas ansehnlich, so krystallisirt es nach dem Erkalten in Blät-

tern aus, die man herausnehmen, zwischen Papier ausdrücken und sehr rein erhalten kann.

Fette Oele, wie Mandelöl, vereinigen sich ohne Widerstand.

Aetherische Oele ebenfalls; doch zeigt

Terpenthinöl einige Unfreiwilligkeit,

Kampfer dagegen löste sich kalt mit Schnelligkeit, und schoss mit den bekannten Bewegungen während seiner Lösung darauf herum. In der Wärme wird die drei- bis vierfache Menge aufgenommen; bei Erkalten stockt alles mit einem opalescirenden Flore.

Piperin wird warm in einer grossen Menge vom Vier- bis Fünffachen gelöst, und es bleibt auch kalt.

Salicin wird ebenfalls theils kalt, reichlich warm aufgelöst.

Pikrotoxin wird kalt langsam, heiss schnell reichlich gelöst.

Die Pflanzenalkaloide werden, wie sich nach der zum positiven Pole hinneigenden negativen Richtung des Kreosots vorausvermuthen liess, alle kalt schon aufgelöst, namentlich das

Strychnin,
Brucin,
Veratrin,
Cinchonin,
Narkotin;
Delphinin (von Schönebeck) nur in geringer Menge.

Zucker wird nicht angegriffen. Auch Zuckerwasser und Kreosotwasser wirken nicht auf einander. Eben so wenig

Milchzucker.

Dass auf

Hefen
Mimosengummi
Kirschgummi,
Quittenkernschleim, alle im trockenen Zustande, keine Reaction stattfand, wird Niemandem unerwartet seyn, wohl aber, dass *Kreosotwasser* in verdünnten Wasserlösungen von Mimosen-Gummi und von Kirschgummi in

einigen Tagen Trübung und einen weisslichen Niederschlag hervorbringt, der sich zu Boden setzt, was dagegen mit den Quittenschleimlösungen nicht der Fall ist, welche unter gleichen Umständen klar bleiben. Die Flüssigkeiten blieben während dessen neutral und ohne Reaction auf blaues Lackmus; das Gummi war also während dessen nicht sauer geworden. Diese Erscheinung könnte vielleicht dadurch einigen Werth erlangen, dass aus ihr ein Reagens auf Gummi abgeleitet werden könnte, woran es noch so sehr mangelt.

Hausenblasen-Lösung wird von Kreosotwasser nicht gefällt. Man kennt die scheinbar gerbende Wirkung des Holzessigs auf Thierhaut. Es zeigt sich aber, dass sie keineswegs auf Rechnung des Kreosots zu setzen ist, wie das Nachfolgende vermuthen machen könnte.

Eiweiss vom Huhne wird besonders stark vom Kreosot afficirt. Das Erstere gerinnt im Contacte mit Letzterm augenblicklich fest zusammen. Auch wenn nur in mit Wasser verdünnte Eiweisslösung ein Tropfen Kreosot gebracht wird, so umhüllt er sich sogleich mit weissen Häuten vom niedergeschlagenen Eiweiss. Oder wenn man in wässerige Eiweisslösung Kreosotwasser giebt, so erfolgt ein allgemeiner flockiger Niederschlag; war die Eiweisslösung zu sehr verdünnt, so erfolgt der Niederschlag nach einigen Stunden oder Tagen..

Frisches Fleisch, in Kreosotwasser gelegt, und nach Verweilen von einer halben bis ganzen Stunde herausgenommen und abgetroknet, besitzt das Vermögen, nunmehr in freier, warmer Sonnenluft aufgehängt werden zu können, ohne Fäulniss einzugehen. Ich habe einzelne Stücke Rindfleisch in die Iulisonne gehängt, und wenn sie abtrokneten, öfters frisch mit reinem Wasser, befeuchtet, dennoch vermochte ich keine Fäulniss einzuleiten. Die Wespen kamen herbei und fingen an mein Fleisch anzufressen, die bekanntlich Alles fliehen, was im Geringsten sich der Fäulniss nähert. Das Fleisch trocknete innerhalb 8 Tagen völlig aus, wurde hart, brüchig, nahm einen angenehmen Geruch von gutem Räu-

cherfleisch an, wurde rothbraun und durchscheinend, gegen das Licht gehalten. Selbst solches Fleisch, woran bereits Würmer herumliefen und das eben anfing, grüne Fäulestellen zu bekommen, hörte auf weiter zu faulen, als ich es in Kreosotwasser gewaschen und eine Stunde darin liegen gelassen hatte; es behielt seinen stinkenden Geruch ungeschwächt bei, faulte aber nicht fort, sondern trocknete nunmehr in der Luft vollkommen aus. Es wird also selbst die schon eingeleitete Fäulniss durch Kreosot unterbrochen. Denselben Versuch stellte ich mit zerschnittenen frischen Fischen, namentlich Teichkarpfen an, und hatte den nämlichen Erfolg, und dieselbe Näscherei der Wespen zu bekämpfen; der ganze Leib troknete gesund aus wie Stockfisch, diejenigen Theile des Kopfes, welche von Gebein eingeschlossen waren, und in welche das Kreosotwasser nicht hineinzuwirken vermochte, fingen aber an zu faulen. Ich schnitt daher den Kopf weg. Proben von solchen getrokneten Stücken habe ich der physikalisch-chemischen Section der Naturforscherversammlung zu Wien vorgelegt. Hat man das Fleisch vorher oder nachher eingesalzen, so kann man es ungekocht, trocken, wie Pökelfleisch, essen, und Leute die viele Seereisen gemacht hatten, fanden es sehr schmackhaft. Wieder gekocht mit Wasser blieb der Geschmack zwar rein, entwickelte aber den unangenehmen Geruch des Kreosots, der vielleicht gerade dadurch an Stärke gewonnen hat, dass es isolirt hier auftritt, während es im Rauch an Säuren gebunden ist, namentlich an Essigsäure. — Da nun der Holzessig für sich allein dieselbe Wirkung thut, ebenso das Theerwasser, welches man sich nach öffentlichen Angaben durch Auslaugen des Glanzrusses der Stubenöfen und Schornsteine bereiten kann; so ist wohl kein Zweifel, dass *das Kreosot das fäulnisswidrige, conservative Princip* sey, welches diese Flüssigkeiten enthalten, und welches auch im Rauch inbegriffen ist. Da wir ferner aus *Plinius* Erzählungen wissen, dass die Aegypter mit Holzessig ihre Mumien bereiteten, und sich dazu die, wohlriechende Harze enthaltenden, Hölzer ihrer heis-

sen Himmelsgegend verkohlten: so ersehen wir nun aus allen dem, dass der letzte Grund hiervon in dem neuen Stoffe wohnt, und *das Kreosot das mumificirende Element* ist. Die sogenannten köstlichen Specereien, die die Alten noch weiter dabei verwandten, waren wohl weiter nichts, als ein Hülfsmittel, in anderen Wohlgerüchen den unangenehmen, empyreumatischen Geruch zu verlarven, welcher allen Erzeugnissen der Verkohlung beiwohnt.

Ich musste natürlich wünschen, diese Wirkungsweise näher kennen zu lernen, und die letzte Ursache davon heraus zu finden. Da das Fleisch ein zusammengesetzter Körper ist, so war die Frage, auf welche von seinen Bestandtheilen das Kreosot sich werfe; und was es darin für Beschaffenheiten hervor bringe, nach denen die Fäulniss unmöglich würde. Hierzu schlug ich den Weg ein, die Reaction auf die verschiedenen Theile des Blutes zu prüfen, in welchen, nach unseren dermaligen Kenntnissen davon, die Stoffe alle enthalten sind, welche das Fleisch ausmachen.

Blut von Hühnern liess ich sich absetzen, und trennte *Blutwasser* und Blutkuchen. Mischte ich nun Ersteres mit Kreosotwasser, so bekam ich nicht sogleich Fällungen, wohl aber nach einigen Stunden Trübung und nach einigen Tagen reichlichen Niederschlag weisser Flocken, nämlich geronnenes Eiweiss. — Gab ich in das Blutwasser einige Tropfen Kreosot und zerrührte sie darin, so erhielt ich sogleich einen Eiweissniederschlag, der sich vorzüglich an den unmittelbaren Berührungsflächen mit den Kreosottheilchen, die darin umgerührt wurden, bildete. — Nahm ich nun ein Stückchen vom *Blutkuchen* ab, und warf es unverändert in Kreosotwasser, so trübte sich bald die ganze Flüssigkeit weisslich, sichtbarlich vom Blutkuchen ausgehend, dem sie von dem Eiweissstoffe, der ihm anhing, einige Antheile auszog; die Placenta selbst aber ward blässer roth, trüber und lederartig.

Um zu erfahren, in wie weit die Wirkung auf den Blutkuchen dem ihm noch inwohnenden Blutwasser, Blutroth oder Blutfaser zukomme, brachte ich etwas Blutkuchen in frisches Wasser, zog das Blutroth nebst dem we-

nigen noch darin hängenden Serum aus, und gab so oft frisches Wasser auf den Kuchen, bis er sein Blutroth gänzlich hatte fahren lassen und durchsichtig geworden war.

Diese *Blutroth*lösung behandelte ich für sich mit Kreosotwasser. Sie lieferte nach einigen Stunden Trübung und nach einigen Tagen röthlich weissen flockigen Niederschlag, ganz wie das verdünnte Eiweiss und wie das Serum.

Die *Blutfaser*, die durch Auswaschen durchsichtig gewordene Placenta, gab ich nun ebenfalls in Kreosotwasser. Sie blieb unverändert, durchsichtig, zart, zitternd und farblos.

Es ergab sich hieraus, dass das Kreosot im Blute den Eiweisstoff fällt, sogleich, wenn beide concentrirt sind, allmälig, wenn das Eine oder das Andere verdünnt in Anwendung gebracht wird; dass diese Fällung auch im Blutkuchen bewirkt wird, wenn er noch mit Blutroth angefüllt ist, weil dieses, in Blutwasser suspendirt, im rothen Kuchen sich befindet, und dass die lederartige Consistenz, die der Blutkuchen im Kreosotwasser annimmt, auf Rechnung des ihm inwohnenden Blutroths und Blutwassers kömmt; dass die Blutfaser für sich allein von Kreosot nicht angegriffen werde.

Es blieb noch die Frage: ob das Kreosot das Blutroth selbst niedergeschlagen, oder ob dessen Fällung blos Einhüllung in geronnenem Eiweisstoff sey? Bekanntlich stehen sich Blutroth und Eiweisstoff so überaus nahe, dass man sie chemisch fast gar nicht unterscheiden kann, wenn gleich die Farbe und die Kügelchenform physische Differenz aussprechen. Die Niederschläge beider erfolgten immer gleichmässig mit einander, und wenn ich sie auch bruchweise bewerkstelligte, durch theilweises Hinzufügen von Kreosotwasser zwischen den Fällungen, so erhielt ich doch nur immer blassröthlich-weisse Niederschläge, und behielt eine blässerrothe Flüssigkeit u. s. f.: so dass Eiweisstoff und Bluthroth immer nur in proportionaler Menge sich ausscheiden, und ich also urtheilen musste, der Einfluss auf das Kreosot sey auf beide gleich stark gewesen. Denn wäre das Blutroth von Eiweisstoff blos involvirt worden, so hätten die ersten Niederschläge, wie bei

jeder Klärung durch Eiweiss, das Blutroth wohl alles mit sich nieder nehmen müssen, was nicht geschah. Diese Niederschläge löste Essigsäure sämmtlich sogleich auf, wie sie das geronnene Eiweiss vom Ei auflöst; Aetzkalilauge bewirkte die Auflösung derselben mit der bekannten grüngelben Farbe.

In diesen Untersuchungen finden sich nun die Mittel, die zu einer Erklärung des Herganges dienen, der bei der Bewahrung des Fleisches gegen Fäulniss durch Rauch, Russwasser oder Kreosotwasser stattfindet. Das Kreosot verbindet sich nämlich dabei in der Art mit dem Eiweisstoff und dem Blutrothe des Bluts im Fleische, dass es dasselbe zum vollständigen Gerinnen bringt, ohne übrigens auf die Fleischfaser zu wirken, welche dabei blos als der Träger, als das Gewebe dient, das jene geronnenen Stoffe einschliesst. Nun wissen wir aber längst aus älteren Erfahrungen, dass das Eiweiss, welches ungeronnen der Fäulniss so sehr unterworfen ist, im geronnenen Zustande nicht mehr fault, sondern austrocknet, hart, spröde und durchscheinend wird. Es kann foglich geronnen auch im Fleische nicht mehr faulen; die Fleischfaser für sich allein scheint ebenfalls nicht zur Fäulniss geneigt, und so kömmt es denn, dass das ganze mit Kreosot behandelte Fleisch nicht mehr in Fäulniss tritt, sondern ebenmässig trocken, hart, spröde und durchscheinend wird. Gallert, Osmazom u. s. w. gehen in saure Gährung über und erzeugen säuerlichen Geruch, wie man diess auch an zu langsam geräuchertem Fleische kennt; wenn aber die Austrocknung rasch genug bewirkt wird, so schliessen sie sich unverändert jener Erhärtung und Durchsichtigkeit an, die sie auch im Leim und in der Bouillon kund geben.

Hier ist es, wo ich nun einmal Gelegenheit zu einem Versuche finde, das Wort *Kreosot*, welches ich für den neuen Körper vorschlage, zu rechtfertigen. Ich leite es nämlich von seiner Eigenschaft ab, das Fleisch zu erhalten, als einer seiner auffallendsten, eigenthümlichsten und von uralten Zeiten her bekannten und erprobten. *Κρέας* heisst im Griechischen Fleisch, im Genitiv *κρέατος*, auch *κρέαως*;

und contrahirt κρέως; σώζω heisst ich erhalte, errette; beides lässt sich sprachgesetzmässig verbinden zu dem Worte *Kerosot*, welches „das Fleisch erhaltende, vor Verderben errettende" ausdrückt.

Endlich habe ich nur noch der *physiologischen Wirkungen* Erwähnung zu thun, die das Kreosot hervorbringt. Der überaus brennende Schmerz, den es auf der Zunge erzeugt, muss gleich zur Warnung gegen dasselbe dienen, Vorsicht im Umgange damit wecken, und den Verdacht erzeugen, dass man mit einer giftigen Substanz zu thun habe. In der That muss man eingestehen, dass sein Einfluss auf das organische Leben kein anderer als der eines Giftes ist, wenn man die folgenden Erscheinungen betrachtet. Wenn man nämlich Kreosotwasser, welches, wie ich angegeben, nur etwa $1\frac{1}{4}$ Procent Kreosot enthält, über Pflanzen giesst, so sterben viele schon nach einigen Stunden; einige kränkeln noch Tage, ehe sie verwelken; die stärkeren unterliegen aber alle einigen Begiessungen. Ich selbst hatte den Unfall, einen schönen Edelkastanienbaum im besten Wuchs auf diese Weise unabsichtlich zu tödten. Ich brachte kleinere und grössere Fische in Kreosotwasser. Sie warfen sich, vom heftigsten Schmerze gepeinigt, eine halbe Minute rasend im Wasser umher, legten sich dann zur Seite, und verschieden unter Zuckungen, die eine halbe Stunde fortdauerten. Einen davon, der noch am längsten in Pausen fortzuckte, nahm ich heraus und brachte ihn wieder in frisches Wasser. Er rührte sich nicht mehr; aber nach einer halben Stunde, da ich ihn schon verloren gegeben hatte, fing er wieder an, einige Zuckungen zu äussern; langsam mehrten sie sich, nach einigen Stunden stand er wieder auf und lebte dann noch viele Wochen gesund fort. Die anderen Fische wurden bald starr und waren todt. — Mit reinem Kreosot bestrich ich allerlei kleine Thiere, Fliegen, Wespen, oder was mir sonst zur Hand war. Sie hörten sogleich auf zu fliegen, wurden sehr unruhig, und starben langsam unter den grässlichsten Krämpfen verdreheter Glieder. Weiter mochte ich diese grausamen Versuche nicht fortsetzen, die mir schauderhaft

wurden; sie hatten mich auch genug gelehrt. — Streicht man etwas Kreosot auf die Haut, besonders auf eine nicht allzu rauhe Stelle der Hand, lässt es darauf nur etwa eine Minute liegen, und wäscht es dann mit Wasser ab, so findet man die Stelle weiss versenkt, ohne Schmerz und ohne Entzündung; nach einigen Tagen wird die Stelle spröde und die Oberhaut schuppt sich ab. Was bei längerm Liegenlassen erfolgen würde, habe ich nicht geprüft. Bringt man das Kreosot auf eine Stelle, wo die Epidermis fehlt, oder aber in eine Wunde, so entsteht augenblicklich ein äusserst heftiger brennender Schmerz, der etwa eine halbe Viertelstunde anhält, wenn man augenblicklich sorgfältig abwäscht, sich dann nach und nach verliert. Hat man das Missgeschick, etwas in die Augen gespritzt zu bekommen, so soll der Schmerz, nach Zeugniss eines meiner Gehülfen, unbeschreiblich heftig seyn; ich selbst blieb bis jetzt von einem solchen Experimente, das leicht das Gesicht kosten kann, glücklich verschont, kann also aus Erfahrung nicht davon berichten.

Alles dieses beweist, dass das Kreosot eine der organischen belebten Maschine sehr gefährliche Substanz ist, dergleichen diejenigen sind, die man als Gifte betrachtet, und vor denen man sich folglich in Acht zu nehmen hat. Der Grund liegt ohne Zweifel in demselben Umstande, vermöge dessen es das getödtete Fleisch vor Fäulniss bewahrt, nämlich in seiner starken Verwandtschaft zum Eiweisstoffe, in Folge deren es diesen in Pflanzen und Thieren überall, wo er ihn vorfindet, sogleich zum Gerinnen, und eben dadurch, wo es auf Blut trifft, dieses zum Stocken bringt. Treffen die daraus schnell hervorgehenden Zerrüttungen wichtige Organe, so erfolgt, nach Massgabe der Grösse ihres Einflusses, langsamer oder schneller der Tod. Hülfe wäre nach Umständen bei denjenigen Körpern zu suchen, welche das geronnene Eiweiss aufzulösen pflegen, wie Aetzalkalien, Essigsäure u. a. m. Es wird ferner hieraus erklärlich, warum *der Rauch* schlecht brennenden Feuers so überaus *schmerzhaft auf die Augen wirkt*, und wel-

ches das Princip sey, das diese in die Länge unerträgliche Empfindung hervorbringt. Es ist offenbar das Kreosot, welches im Rauch um so reichlicher enthalten ist, je schlechter ein Feuer brennt, d. h. je mehr es mehr glimmt und kohlt als flammt.

Wenn man Holzessig im Felde verschüttet, so sterben alle Pflanzen ab, die er traf; Kohlenmeilerplatten blieben viele Jahre lang unfruchtbar. Dass man ferner kleine Thiere, wie Katzen, Kaninchen u. a. mit Holzessig ums Leben bringen kann, sind alles ziemlich bekannte Sachen, die uns *Berres* gelehrt hat. Eben so weiss man, dass man mit Theer Holzwerk und Thauwerk bestreicht, und mit Erfolg dadurch gegen Fäulniss schützt. Die Aerzte kennen schon lange gewisse medicinische Kräfte des Holzessigs, des Dippelsöls u. s. w. Dass Dippelsöl, aus Thiertheer dargestellt, und Pflanzentheer oder Holzessig, bei aller Aehnlichkeit, als Nervina dennoch verschieden wirken, folgt nothwendig daraus, dass ersteres durch Ammongehalt vorherrschend alkalisch ist, letztere durch Essigsäure vorherrschend sauer sind; mithin, unbeschadet der Gleichheit der Wirkung des Kreosots, dennoch durch ihre Beigemische von verschiedenen Erfolgen begleitet werden können. Neuerlich aber hat *Runge* bei der Naturforscher-Versammlung zu Hamburg Heilversuche mitgetheilt, die mit sogenannter *Aqua empyrevmatica* in Breslau angestellt wurden. Diese *Aqua* wird nach ihm so bereitet, dass man gemeinen Holzessig mit Kreide warm so lange versetzt, bis alles Aufbrausen aufhört, und er nicht mehr auf freie Säure reagirt; dann wird die Flüssigkeit etwas über die Hälfte abdestillirt, und das Destillat ist nun das gemeinte Präparat. Es riecht nicht mehr nach Holzessig, sondern nach Rauch. Man ersieht leicht aus der hier entwickelten Chemie des Kreosots, dass diese *aqua empyrevmatica*, nächst einigen anderen Beigemischen, hauptsächlich verdünntes freies Kreosot enthalten müsse, also ein unreines Kreosotwasser sey. Die damit angestellten Versuche sollen in faulenden und krebsartigen

Fällen von ungemein günstigem Erfolge gewesen seyn. Von *Göppert* erfuhr ich in Wien, dass diese Versuche seitdem in Breslau mit überraschendem Glücke weiter ausgedehnt worden, und hiervon öffentliche Berichte zu erwarten seyen. Diess bewog mich hiesige Aerzte aufzufordern, mit dem Kreosotwasser sowohl, als dem Kreosot selbst, ebenfalls Versuche hier zu unternehmen. In Allem, was seitdem wirklich geschah, ward die Erwartung vom Glücke bei weitem übertroffen. In langwierigen und verzweifelten Fällen von Caries, wo man alle Hoffnung aufgegeben hatte, und auf Gerathewohl mit Kreosot drein ging, erfolgte die rascheste Heilung zum Erstaunen der Aerzte.

Es ist hier, in dieser chemischen Abhandlung, nicht der Ort, in die medicinische Seite des Gegenstandes tiefer einzugehen; ich muss mich begnügen, die sehr starken physiologischen Reactionen angedeutet zu haben, die der bezeichnete neue Stoff auf den lebenden, gesunden und kranken Körper ausübt.

Die *Analyse des neuen Stoffs in die entfernteren Bestandtheile*, und die daraus fliessende Berechnung seines *stöchiometrischen Werthes* habe ich bis jetzt nicht vorgenommen; ich verschiebe sie vordersamst aus denselben Gründen, die ich in meiner Abhandlung über das Eupion, der vierten Fortsetzung dieser Beiträge, auseinander gesetzt habe. Ich habe mich einstweilen begnügt, die *Durchführung durch glühende Röhren* zu bewerkstelligen. Dazu bediente ich mich eines 0,02^{m} weiten Porcellanrohrs, das 0,25^{m} lang im Feuer lag, und darin in rosenrother Glut erhalten wurde. Das Kreosot liess ich durch einen Hahn so zutröpfeln, dass je auf 2 Secunden ein Tropfen kam, der, wie oben angegeben, nur die Grösse von $\frac{2}{5}$ Wassertropfen besitzt. Innerhalb zweier Stunden führte ich so ungefähr ein halbes Trinkglas voll hindurch. Der Verlauf blieb sich von Anfange bis zu Ende gleich. Ein Strom eines schwarzen Fluidums ergoss sich in das lange weite Glasrohr, das ich an die Porcellanröhre angekittet hatte, floss auf seiner *untern Seite* anderthalb Meter lang hinab in einen grossen

Glasballon, in welchen es einmündete. Obgleich es völlig wie eine tropfbare Flüssigkeit aussah, so war es doch nur eine fliessende Wolke von feinem Russe, wie Kienruss, die sich am Boden des Ballons niederlegte, ohne ihn mehr als nur auf ein Zehntheil zu füllen. Der Russ belegte eben so nur die nach unten gerichtete Seite der Glasröhre mit einer schwarzen Haut. Im Tubulus des Vorlegekolbens hatte ich eine feine Glasröhre befestigt, aus der schwach Luft ausströmte. Sie roch nicht nach Ammon, sondern stark nach Naphthalin, aber völlig klar und farblos, und liess sich entzünden. Die Flamme, die sie gab, zeigte eine von mir nie gesehene Erscheinung. Unten war sie blau, darüber schön weiss, wie alle Gaslichtflammen; aber damit war sie noch nicht zu Ende, wie andere Flammen, sondern jetzt bildete sie noch einen langen, ganz eigenenthümlichen Schweif, der von ihr aufstieg, röther war als die weisse Lichtflamme, und aus lauter parallelen feinen, feuerigen, Fäden, fast wie ein Gewebe, zu bestehen schien. Am Stärksten war er, wo er zunächst die Lichtflamme verliess, und in abnehmender Stärke, bis zum unmerklichen Verschwinden erreichte er eine Höhe von fünf Centimeter, also die Höhe der Lichtflamme selbst wieder. Dabei fand durchaus nicht das mindeste Rauchen Statt, auch dann nicht, wenn ich kalte nasse Körper einbrachte. Die parallelen Feuerfäden, genau betrachtet, zeigten wiederum das Ansehen, als ob sie, jeder in sich, aus einer linienförmigen Reihe von glühenden feinen Puncten beständen, die rasch aufwärts fuhren, und in dieser Bewegung den Schein eines Fadens hervorbrachten. Diese Beobachtung leitete mich nun auf den wahrscheinlichen Grund dieser Sonderbarkeit. Das brennende Gas war, seiner Lichtstärke u. s. w. nach, ohne Zweifel hauptsächlich Zwiekohlenwasserstoffgas, sein Geruch verrieth aber einen Gehalt an Naphthalin, was, bei der Flüchtigkeit desselben, nicht auffallen durfte, am Wenigsten mir, da ich es schon zwanzig Schritte weit vom Russfeuer entfernt, in den Kanälen abkrystallisirt, beobachtet hatte. Nun ist bekannt, dass

das Naphthalin beim Brennen über die Massen Russ ausstösst. Hier nun, wo es nicht unmittelbar, sondern nur sein sehr verdünnter Dampf mitbrannte, entsendete es der Flamme gar keinen schwarzen dichten Russ, wohl aber, wie ich glaube, feine glühende Russtheilchen, die, weil ihrer verhältnissmässig wenig waren, in der Flamme, in der sie nicht zum Verbrennen gelangen konnten, glühend wurden, ihr mit Glutlicht sichtbar entstiegen und rasch in die Höhe steigend vollends verbrannten. Daher die rothe Farbe, die parallelen Feuerfäden, die punctirte Beschaffenheit derselben, und die Art des Aufsteigens und allmäligen Verschwindens in der Luft, ähnlich den Russschnüren, die von Oellichtern aufsteigen. Ungeachtet es in meiner chemischen Küche mehrere Grade unter dem Eispuncte kalt war, so zeigte sich doch nicht eine Spur von wässerigen Dämpfen in den Röhren und Vorlagen; auch blieben die Vorlegeröhren gänzlich kalt bis ganz an das glühende Porcellanrohr hin. Ich schloss daraus auf die völlige Freiheit meines Kreosots von Wasser, an dessen Zerlegung unter den vorliegenden Umständen wohl noch nicht zu denken war. Das Gas, welches der glühenden Röhre entströmte, musste ein sehr schweres gewesen seyn, da es, trotz der äussern Kälte und trotz seiner Glühhitze, sogleich niedersank, als es aus dem Feuer trat, wie diess denn auch vom Zwiekohlenwasserstoff bekannt ist. — Als ich den Apparat auseinander nahm, fand ich das aus dem Windofen herausragende Ende der Porcellanröhre dick voll der schönsten weissen Naphthalinkrystalle. Diese neue Bestätigung meiner vor zwei Jahren bekannt gemachten Beobachtungen über die Bildung des Naphthalins bei der Verrussung kohlenwasserstoffhaltiger Substanzen *) war mir um so erfreulicher, als eben jetzt Franzosen und Engländer sich mit mir hierüber nicht ganz einverstanden äussern **). Der Anblick der Naphthalinkrystalle gab ferner meiner Vermuthung über die Ursach und Be-

*) Dieses N. Jahrbuch Bd. I. S. 175 ff.

**) Ebend. Bd. VI. S. 78 u. 104.

schaffenheit jener sonderbaren Gasflamme-Erscheinung einige Bekräftigung. In der Porcellanröhre selbst fand ich schöne Rollen schwarzer glänzender, feiner, aber harter Kohleblätter, wie Papierrollen, mit Metallglanz, im Ansehen dem Graphite sich nähernd, mehr wie jede andere stark geglühte Kohle, und in Rothglühhitze unverbrennlich. Vorlegeröhre und Ballon waren mit einem Streifen schmierigen Russes belegt, und diesem entlang besäet mit schneeweisen Sternchen Naphthalins. Nirgends fand sich eine Spur von Flüssigkeit. Die fettige Substanz, in welcher der Russ eingeteigt war, schmeckte durchaus gar nicht, und war also kein unzersetztes Kreosot, sondern eine mir unbekannte Substanz, welche von Alkohol, den ich darüber goss, sogleich sammt dem Naphthalin aufgelöst wurde, und den Russ in zusammenhängenden Blättern hinterliess. Die Lösung war gelb, wie immer der Alkohol vom Kienrusse gefärbt zu werden pflegt. — Aus alle dem lässt sich folgern, dass das Kreosot eine kohlenwasserstoffhaltige Substanz mit stark vorwaltendem Verhältnisse von Kohlenstoff, ohne Stickstoff, und vielleicht auch ohne Sauerstoff sey, wohin sein starkes Lichtzerstreuungsvermögen und andere Eigenschaften ohnehin schon deuten.

Die Methoden, die ich zur Darstellung vornherein angegeben habe, könnten Zweifel veranlassen: *ob das Kreosot auch wirklich im Holzessig und Theere vorhanden sey*, und ob ich es nicht etwa erst aus diesen erzeuge, indem ich dabei Aetzalkalien, starke Säuren u. s. w. in Anwendung bringe, kurz, ob es auch wirklich ein *Auszügniss* aus den Gebilden der trockenen Destillation und *kein Erzeugniss meiner chemischen Verrichtungen* sey. Diese Bedenklichkeit verliert schon einen namhaften Theil ihres Gewichtes, wenn man sich erinnert, dass die Wirksamkeit des sehr verdünnten Kreosots auf frisches Fleisch auch vom gewöhnlichen Schornsteinrauch ausgeübt, und damit sein Gehalt an diesem Bestandtheile schon kund gegeben wird. Sie verschwindet aber vollends gänzlich, wenn man das Holzessigöl, wie es nach der Austreibung

aus Holzessig durch verwittertes Glaubersalz zum Vorscheine kommt, *vor* aller Anwendung von Aetzalkalien, starken Säuren u. s. w. mit dem reinen Kreosot vergleichen will.

Wenn nämlich das Holzessigöl durch kohlensaures Kali von den Säuren, die ihm beigesellt sind, befreiet und dann mit Wasser destillirt worden ist, so bekommt man es in einem Zustand, in welchem ihm noch mancherlei Beimischungen anhangen, jedoch rein genug, um den grössten Theil seiner Eigenschaften bereits ausgesprochen zu sehen. Geschmack, giftige Wirkungen auf Pflanzen und Thiere, Löslichkeit im Wasser, Brennen mit Russ, Verwandtschaften zu Säuren und Alkalien, zu Salzen, Harzen u. s. w. sind schon alle da, so dass die Gegenwart jenes eigenthümlichen Stoffes bereits unverkennbar und erweislich ist. Auf ähnliche Weise verhält es sich mit dem Theere; wenn man ihn entsäuert, mit Wasser destillirt und nur das darin Untersinkende des Destillates prüft, so erkennt man das Daseyn unreinen Kreosots unwidersprechlich, vor aller Anwendung stark eingreifender Reagentien, und es kann demnach kein Zweifel stattfinden, dass dasselbe nicht ein Gebilde der trockenen Destillation sey; vielmehr ist es eins der hauptsächlichsten derselben.

Frägt man nach der *quantitativen* Bedeutung, die das Kreosot im Holzessig und Theer etwa haben möchte, so kann ich bis jetzt hierauf annähernd so viel antworten dass dasselbe im Buchenholzessig nahe zu 1¼ Percent betragen wird; im Theere dagegen, und zwar ebenfalls im Buchentheere, schätze ich den Gehalt zwischen 20 und 25 Percent. Man darf nach meinen Erfahruugen mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass eine Theerart um so reicher an Kreosot ist, je stärker der Russrauch wird, den sie beim Verbrennen entwickelt. Man hat alle Ursache, ihm fast ausschliesslich die Erscheinung des heftigen Russes beizumessen, der von brennendem Theer und Pech ausgeht, und ich werde später Gelegenheit nehmen, den Beweis zu führen, dass auch der von brennendem Lam-

penöle, Talge, Thrane, Schmalz und anderen Fetten sich entwickelnde Russ vorzugsweise auf Rechnung des dabei sich bildenden Kreosots zu setzen ist.

Der *Nutzen*, der sich möglicher Weise aus dem Kreosote ziehen lässt, wird wohl nicht ohne Belang werden. Bis jetzt besass man dasselbe im Holzessig und Theer in einem äusserst verlarvten und vermengten Zustande, so dass man von seinen eigenthümlichen, wie man sieht, sehr starken Kräften keinen weitern Gebrauch machen konnte. Die Anwendung zum Erhalten des Fleisches, anstatt der mühseligen und langwierigen Räucherung, wird vermuthlich bald in Gebrauch kommen, so wie man den eigenthümlichen Geruch, der dabei erscheint, wird vollends entfernen gelernt haben, was wohl nicht eben sehr schwierig seyn und vielleicht schon durch eine einfache Versetzung mit etwas Essigsäure und Eupion, gelingen wird. Dann werden Marine, Militair, Handel und Landwirthschaft u. a. m. sichtbaren Vortheil daraus ziehen können. Mit Wahrscheinlichkeit ist voraus zu sehen, dass die Färberei bald Gebrauch von dem Kreosot zu machen, nicht säumen wird; durch die grossen Lösungskräfte, die es auf die meisten Farbestoffe äussert, ohne sie weder zu zersetzen, noch sehr festzuhalten, eignet es sich ungemein zur Verwendung in dieser Kunst. Darunter ist die Auflösung des Indigblaues wohl eine der interessantesten, und eine technische Bearbeitung derselben kann zu sehr nützlichen Resultaten führen. Wesentlichen Nutzen und Hülfe in Fällen, wo Rettung nirgends anders mehr zu finden ist, wird das Kreosot der Heilkunde leisten, und hat davon bereits eminente Beweise abgelegt. Als der vorzugsweise russende Bestandtheil des Theeres wird es Mittel an die Hand geben, die Russbereitung zu vervollkommenen und eine reinere Schwärze dem Russe zu verschaffen, der bis jetzt an einer braunen Verunreinigung durch Moder leidet, herrührend von den übrigen brennbaren Substanzen im Theer. Ob die Optik von seinem so ungewöhnlich grossen Lichtzerstreuungsvermögen, verbunden mit einer nur

ziemlich schwachen Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Lufttemperatur, wird Vortheil ziehen, steht in den Händen guter Künstler. Die Physik wird vielleicht sich des Umstandes mit Vortheil zur Verfertigung von Thermometern bedienen, dass es neben einer überaus starken Ausdehnung bei der Erwärmung von $-27°$ bis $+203°$, also über ein Feld von 330° C. flüssig bleibt, wovon nach der Seite der Kälte hin die Gränze der Tiefe noch nicht einmal erreicht ist, und vielleicht noch weiter entfernt liegt, als die des gefrierenden Quecksilbers. Die Chemie selbst endlich wird es als Lösungsmittel und als Reagens bald in der organischen Abtheilung zu verwenden wissen.

Zieht man nun diess Alles kurz zusammen, so dass man mit Einem Blicke die verschiedenen Hauptmomente übersehen kann: so ergiebt sich, dass es gelungen seyn möchte, aus dem Rauch einen neuen nähern Bestandtheil auszuscheiden, *das Kreosot*, welches ölig flüssig, farblos, irisirend, riechend, brennend schmeckend, schwerer als Wasser, bei 203° C. siedend und destillirbar, welches indifferent und amphoter, im Wasser löslich, zum Sauerstoffe mässig verwandt, von oxydirenden Substanzen zersetzbar ist und mit Russe brennt; welches mit Chlor, Brom, Iod, Schwefel u. s. w. sich verbindet, von Kalium zersetzt wird, mit Schwefelsäure theils Verbindungen eingeht, theils Zersetzungen bewirkt, Essigsäure zum Lösungsmittel hat, viele krystallisirte Säuren auflöst, mit den Alkalien krystallinische Verbindungen eingeht, Kupferoxyd auflöst, zahlreiche krystallisirte Salze, darunter salpetersaures Silber, ohne Zersetzung aufnimmt, Doppelsalze bildet, in Alkohol, Aether, Eupion, Kohlensulphurid zergeht, Harze und Pigmente kalt, Indigblau heiss aufnimmt, Kaoutschuk kalt nicht angreift, fette Stoffe, ätherische Oele, Alkaloide, auch Salicin u. s. w. kalt auflöst, Gummilösungen fällt, Eiweissstoff gerinnen macht, Leim nicht niederschlägt, Fleisch gegen Fäulniss schützt, mumificirt, Thierfaser nicht afficirt, auf den lebenden Organismus als Gift wirkt, Pflanzen und Thiere tödtet, die Haut versengt, und auffallende neue

Heilwirkungen in Fäulnissfällen leistet; eine Vereinigung von Eigenschaften, wie sie sich in keinem der bekannten Körper beisammen vorfinden.

(Fortsetzung folgt.)

---

2. *Ueber Ausmittelung und Darstellung des Salicins,*

von

Ad. Duflos.

Im Laufe des vergangenen Sommers wurden im Laboratorio des pharmaceutischen Instituts Versuche zur Ausmittelung und Darstellung des Salicins aus mehreren in der Umgegend von Halle vorkommenden Weiden- und Pappelarten angestellt. Als das beste Mittel zur Erkennung der Gegenwart von Salicin in der Rinde dieser Bäume, erwies sich die Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf jenen Grundstoff. Das Salicin wird bekanntlich durch concentrirte Schwefelsäure schön purpurroth gefärbt; zwar hat es diese Eigenschaft bis zu einem gewissen Grade mit dem Morphin und Narkotin gemein, unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass die mit den letztgenannten Stoffen erhaltene rothe Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser roth bleibt, während beim Salicin die Flüssigkeit unter Absatz eines rothen Pulvers (*Braconnot's Rutilin*) farblos wird. Diese Eigenschaft, durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt zu werden, kommt nicht blos dem Salicin in Substanz zu, sondern auch der wässerigen Lösung desselben, und zwar tritt sie noch bei einer solchen Auflösung schnell und deutlich hervor, worin nur $\frac{1}{600}$ Salicin enthalten ist. Um nun auszumitteln, ob irgend eine der genannten Rinden Salicin enthält, kocht man eine Drachme davon mit 4 Unzen Wasser aus, colirt und digerirt das Decoct mit einer Drachme fein geschlämmten Bleioxydes. Man filtrirt die entfärbte Flüssigkeit, schlägt das Blei daraus nieder, falls etwas aufgelöst seyn sollte, und dampft die klare Flüssigkeit bis auf ungefähr 1 Unze ein. Von dieser eingeengten Flüssigkeit giesst man nun

etwas in ein Uhrgläschen und fügt rectificirte concentrirte Schwefelsäure tropfenweise hinzu. Eine augenblicklich erfolgende Röthung zeigt die Gegenwart von Salicin an. Um nun auch die relative Menge desselben so genau wie möglich auszumitteln, bereitet man aus der rückständigen Flüssigkeit und destillirtem Wasser Mischungen in verschiedenen Verhältnissen, und sucht, durch Prüfung dieser Mischungen mit concentrirter Schwefelsäure, die Grenze zu bestimmen, bei welcher die rothe Färbung noch eintritt. Man gelangt auf diese Weise ziemlich nahe zum Ziele. Versuche, um aus der Menge des entstandenen Rutilins auf die Menge des Salicins, welches zu dessen Bildung gedient hatte, schliessen zu können, fielen ungünstig aus. Die relativen Mengen blieben sich nicht gleich; auch konnte die Schwefelsäure nicht vollständig ausgewaschen werden. Wurde nämlich das Auswaschen so weit fortgesetzt, dass die durchlaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Lackmuspapier reagirte, so löste sich ein Theil des Rutilins wieder auf.

Die geprüften Rinden waren von *Salix argentea*, *vitellina*, *amygdalina*, *helix* und *russelliana*, dann von *Populus alba* und *tremula*. Mit den drei ersten wurden keine Reactionen erhalten, die vierte und fünfte reagirte eben nur merklich, bei *Populus tremula* trat die Grenze der Reaction erst ein, als die entfärbte und bis zu einer Unze abgedampfte Abkochung noch mit gleichviel Wasser verdünnt wurde, was auf einen Gehalt von ungefähr 2,66 Procent Salicin deutete.

Zur Darstellung des Salicins aus der letztern Rinde wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. 6 Pfund getrocknete und geschnittene Rinde wurden dreimal mit neuen Portionen Wassers ausgekocht, die colirten und vermischten Abkochungen so weit eingedampft, dass das Ganze dem Dreifachen der in Arbeit genommenen Rinde gleich; kam hierauf wurde es noch heiss mit 2 Pfund fein geschlämmten Bleioxydes vermischt und damit unter öftern Umrühren 24 Stunden lang bei gelinder Wärme digerirt. Nach Verlaufe dieser Zeit wurde es auf ein Seihetuch von

dichter Leinwand gegossen, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt und die vermischten, durch Fliesspapier filtrirten Flüssigkeiten bis zur Syrupsdicke verdampft. Nach Verlauf einiger Tage war dieser Syrup zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Schaale wurde nun mehrere Tage hindurch in geneigter Lage hingestellt; die Mutterlauge floss ab und es blieb das Salicin, von anhängender Lauge noch braun gefärbt, zurück. Es wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren gereinigt. Die gefärbten Mutterlaugen wurden mit Wasser verdünnt und abermals mit Bleioxyd digerirt, filtrirt und daraus durch Abdampfen und Krystallisiren noch ein Theil Salicin gewonnen.

Die Ausbeute an Salicin fiel etwas geringer aus, als nach der vorläufigen Prüfung mit concentrirter Schwefelsäure zu erwarten stand; diess rührt aber theils daher, dass die angewandte Rinde sich auf einen mindern Grade der Trockenheit befand, auch ein grosser Theil derselben aus Borke bestand, welche, wie sich aus einer directen Prüfung ergab, ärmer an Salicin ist, als jüngere Rinde; theils daher, dass die Mutterlauge immer noch einen nicht ganz unbeträchtlichen Theil vom Salicin zurückhält.

---

3. *Analyse eines Steins, welcher sich in der Harnröhre eines Stiers befand,*

vom

Geh. Hofr. u. Commenthur Dr. *Fd. Wurzer*
in Marburg.

Ich erhielt diesen Stein von meinem Freunde, dem rühmlichst bekannten Hrn. Med. Rath *Schneider* in Fulda, durch dessen Güte ich vor mehreren Jahren einen ähnlichen erhielt, der mit dem jetzigen, hinsichtlich seiner Bestandtheile, ungemein grosse Aehnlichkeit besass. Jener war aus der Harnröhre eines Ochsen, dieser aus der Harnröhre eines Stiers geschnitten. Dieser enthielt, wie jener, *einen auffallenden* Reichthum an Kieselerde, die sonst be-

kanntlich selten (und dann auch beziehungsweise nur in geringer Menge) in Concretionen dieser Art vorkommt.

Dieser wog 0,417 Grm., sah hellbräunlich aus, hatte die Gestalt einer kleinen Bohne, nur war er auf den breiten Seiten convexer und ungleich. Dabei war er ganz glatt, sah und fühlte sich an, wie polirt.

Vor dem Löthrohre knisterte er schwach, und wurde schwarz. Bei längerem Glühen wurde derselbe (namentlich dessen losere Theile) wieder weiss.

Wasser, welches ich nach dieser Operation darauf gegossen hatte, reagirte alkalisch.

Mit Säuren brauste er auf.

Mit Aetzkalilauge erhitzt, war keine Spur von Ammoniak-Entwickelung wahrzunehmen.

Die Salpetersäure zeigte keine Harnsäure an; das Pulver der Concretion wurde blos dadurch gelblich.

Bei der Digestion von Pulver dieses Steines mit Wasser löste sich ein animalischer Stoff auf, den ich für Speichelstoff zu halten geneigt bin, da er leicht löslich im Wasser, unlöslich im Weingeist war, seine wässerige Lösung beim Erhitzen nicht gerann und beim Erkalten nicht gelatinisirte, auch durch Gerbestoff nicht gefällt wurde.

Als dieses Pulver mit Salzsäure übergossen wurde, entstand ein starkes Brausen; aber es löste sich ein grosser Theil *nicht* auf.

Nach dem Filtriren gab die Auflösung mit Ammoniak ein Präcipitat, welches aus *phosphorsaurem Kalk*, *Eisen* und (deutlichen) Spuren von *Mangan* bestand.

Aus der von diesem Präcipitate getrennten Flüssigkeit wurde der Kalk durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen, und dann durch mässiges Glühen in kohlensauren Kalk verwandelt.

Hierauf wurde die filtrirte Flüssigkeit durch basisches phosphorsaures Ammoniak auf *Bittererde* geprüft. *Es war aber* keine darin enthalten.

Der Rückstand, welcher sich in der Salzsäure nicht aufgelöst hatte, war etwas bräunlich, schwärzte sich über der Weingeistlampe, und wurde erst durch starkes und längeres Glühen wieder weiss.

Viermal kochte ich ihn mit verdünnter Salpetersäure; sie wurde davon nur etwas gelblich. Diese Farbe wurde ein wenig erhöht, als die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt worden war.

Zur Trockene verdunstet und geglüht, blieb blos eine Spur von Eisenoxyd und Kalk zurück.

Der mit Salpetersäure ausgekochte Rückstand stellte ein weissgelbes Pulver dar, und bestand aus Körnern, welche fast durchsichtig genannt werden konnten.

Ich behandelte sie auf die bekannte Art mit Aetzkalilauge und Salzsäure, und erhielt einen graugefärbten Niederschlag, der nach dem Glühen weiss wurde und sich vollkommen wie *Kieselerde* verhielt.

In der sauren salzsauren Kalilösung fanden sich noch (kaum merkliche) Spuren von Kalk und Eisen.

Das Verhältniss der Bestandtheile war folgendes:

Bestandtheil	
Kieselerde	38,5
Kohlensaurer Kalk	36,3
Phosphorsaurer Kalk, Eisen, Mangan	5,2
Animalische Substanz (Speichelstoff)	12,2
Wasser (und Verlust)	7,8
	100

Zur Metallurgie und analytischen Chemie.

1. *Ueber einige einfache und Doppelsalz-Verbindungen des Iodins mit Platin,*

von

Lassaigne *).

Herr *Lassaigne* hat seine Untersuchung über die Verbindung des Iodins mit dem Platin wieder aufgenommen und die chemische Geschichte des Platins von dieser Seite mit einigen neuen interessanten Beobachtungen bereichert. Die wesentlichen Ergebnisse seiner Versuche sind folgende.

Das Platin kann auf directem Wege nur sehr schwierig und unvollkommen mit dem Iod vereinigt werden; auf dem Wege der Wechselzersetzung lassen sich aber zwei verschiedene Verbindungen des Platins mit dem Iod in bestimmten Verhältnissen darstellen, welche den beiden Verbindungen des Platins mit Chlor analog zusammengesetzt sind.

Platiniodür.

Trockenes Platinchlorid wurde durch behutsames Erhitzen, unter fortwährendem Umrühren, so lange als sich noch Chlor entwickelte, in Chlorür verwandelt, welches, um die vielleicht darin noch enthaltenen Spuren von Chlorid zu entfernen, mit Alkohol von 36° bei gelinder Wärme zu wiederholten Malen behandelt wurde, so lange als sich dieser dadurch noch gelb färbte. Das also gereinigte Chlorür wurde nun mit concentrirter Lösung von Iodkalium übergossen. In der Kälte fand keine Einwir-

*) Aus dem *Journ. de Ch. medic.* etc. Dec. 1832. S. 705 ff. im Auszuge übersetzt von *Ad. Duflos.*

kung Statt, beim Erwärmen trat aber nach und nach eine Zersetzung ein; es fiel ein schwarzes Pulver nieder, welches auf einem Filter gesammelt, dann gewaschen und getrocknet wurde.

Es stellte ein fein zertheiltes schwarzes Pulver dar, welches sich den Fingern anhängt wie Russ; es ist geruch- und geschmacklos. Wasser übt bei keiner Temperatur eine Wirkung darauf, ebenso auch Alkohol.

Es wird durch den Zutritt der Luft nicht verändert. Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, wird es in seine Elementen zerlegt; es entweichen Ioddämpfe und Platin bleibt in schwammiger Form am Boden des Gefässes zurück. Diese Zersetzung beginnt bei einer, dem Siedpuncte des Quecksilbers nahen, Temperatur; bei 250° fand noch keine Veränderung statt.

Concentrirte Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure üben, weder in der Kälte, noch in der Wärme, Einwirkung darauf, aus. Auflösung von kaustischem Kali und Natron zersetzen es, verwandeln es in Platinoxydul, wovon ein Theil in Gestalt eines schwarzen Pulvers sich niederschlägt, ein anderer aber in dem Alkali, zugleich mit der gebildeten Iodverbindung, gelöst bleibt. Ammoniak mit diesem Iodür in Berührung gesetzt, verwandelt es nach und nach in einen dunkel gelblich grünen Körper, welcher gewaschen und in einem verschlossenen Gefäss erhitzt, Ammoniak, Ioddämpfe, Wasser, iodhaltiges iodwasserstoffsaures Ammoniak und zurückbleibendes Platin liefert. Ich habe gefunden, dass er eine Zusammensetzung, wahrscheinlich in bestimmten Verhältnissen, aus Platinoxydul und Platin-Ammoniakiodür (ammoniakhaltiges Platinoxyiodür) ist. Das über diesem Oxyiodür stehende Wasser enthält iodwasserstoffsauren Ammoniak aufgelöst, dessen Bildung durch Zersetzung eines Antheiles von Wasser, welche die Einwirkung des Ammoniaks auf das Iodür begleitete, varanlasst wurde.

Um die Zusammensetzung dieses Iodürs auszumitteln, wurden nachfolgende zwei Versuche unternommen.

0,750 Grm. wohl ausgetrockneten Iodürs hinterliessen beim Erhitzen 0,3285 Platin = 43,8 Procent.

0,620 Grm. desselben Iodürs hinterliessen 0,2334 Platin = 44,1 p. C. Das Mittel aus diesen beiden Versuchen giebt demnach für 100 Th. Iodür 43,95 Platin und 56,05 Iod.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung einer Verbindung aus 2 MG. Iod und 1 MG. Platin = $Pt\ I^2$.

2 MG. Iod	= 1566,7 oder	55,6
1 „ Platin	= 1233,2	44,4
	2799,9	100,0.

Digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Quantität Platiniodür mit einer Auflösung von Iodkalium in Wasser, in dem Verhältnisse von 1:6, so erscheint diese Auflösung nach Verlaufe von 24 Stunden, besonders wenn man das Ganze von Zeit zu Zeit umgeschüttelt hat, blass orangengelb gefärbt, welche Farbe sich durch mehrstündiges Erwärmen des Ganzen bis nahe zum Sieden sich noch vermehrt; der grösste Theil des Iodürs befindet sich aber noch unversehrt am Boden des Gefässes. Durch freiwilliges Verdampfen krystallisirt ein Salz heraus, in rectangulären Tafeln, von blass citrongelber Farbe, mit viel freiem Iodkalium untermischt, welches weder durch Krystallisation, noch durch Behandlung mit Alkohol entfernt werden konnte. Herr *Lassaigne* hält jenes Salz für eine Verbindung aus gleichen MG. Platiniodür und Iodkalium. Wegen einer nicht zu entfernenden Beimischung von Iodkalium konnte es nicht analysirt werden.

Iodwasserstoffsäure von 1,038, mit Platiniodür in gewöhnlicher Temperatur digerirt, erleidet nach und nach eine Zersetzung; das Iodür wird in Iodid umgewandelt, welches sich in Iodwasserstoffsäure löst und eine rothe Verbindung bildet, und es wird Platin reducirt, welches in Form einer glänzenden Haut von stahlgrauer Farbe auf der Oberfläche der Flüssigkeit erscheint. In dieser Beziehung würde sich also die Iodwasserstoffsäure gegen

Platiniodür in ähnlicher Weise wie Chlorwasserstoffsäure sich gegen Platinchlorür verhält*).

Platiniodid.

Dieses Iodid, dessen Bereitung der Verfasser bereits 1829 beschrieben, wird sehr leicht erhalten durch Vermischen von aufgelöstem Iodkalium mit einer verdünnten Lösung von Platinchlorid. Im ersten Augenblicke der Vermischung nimmt die Flüssigkeit eine schöne dunkelrothe Farbe an, ohne dass ein Niederschlag entsteht, beim Erwärmen wird sie braun, trübe und setzt ein schwarzes, flockiges oder krystallinisches Pulver ab, je nachdem die Lösung concentrirt war. Während der Fällung dieses Iodids werden Ioddämpfe entwickelt. Dieses rührt aber von etwas dem Chlorid anhängender überschüssiger Säure her, welche ein Theil Iodkalium zersetzt und Iod daraus entwickelt; denn mit einer, von aller Säure möglichst befreieten, Platinchloridlösung findet, beim Erwärmen der Mischung, keine Iodentwickelung Statt.

Das in dieser Weise erhaltene Iodid wird ausgewaschen undentweder im luftleeren Raume neben Vitriolöl, oder imDampfbad ausgetrocknet.

Es erscheint in Gestalt eines schwarzen, gepülverter Kohle ähnlichen Pulvers; zuweilen ist es krystallinisch, gepulvertem Manganhyperoxyde nicht unähnlich. Es besitzt weder Geschmack, noch Geruch; Wasser übt, auch bei fortgesetztem Kochen, keine Einwirkung darauf aus; es findet keine Entwickelung von Ioddämpfen Statt. Beim Erhitzen wird es leicht zerlegt, indem schon bei einer Temperatur von 131° C. Iodin sich zu entwickeln anfängt. Alkohol von 88 Procent löst es, selbst in der Kälte, mit gelblich grüner Farbe auf; in der Wärme ist die Verwandtschaft noch grösser. Die concentrirte alkoholige Lösung wird durch Ver-

*) Nach *Berzelius* und *Magnus* wird das Platinchlorür zwar mit rother Farbe, jedoch ohne Zersetzung von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. (Vgl. *Lehrbuch* II. S. 950 und *Jahresbericht* IX. S. 159.) D.

mischen mit Wasser nicht getrübt; zur Trockene abgedampft, hinterlässt sie einen bräunlichen Körper als Rückstand, der sich nur zum Theil in Wasser wieder auflöst, und demselben eine schöne weinrothe Farbe ertheilt. Der unlösliche Rückstand ist Platiniodid, das Aufgelöste scheint eine Verbindung des Iodids mit gewissen Elementen des Alkohols zu seyn und wird der Gegenstand einer besondern Untersuchung seyn.

In Wasser vertheiltes Iod mit in Wasser suspendirtem Iodid in Berührung gesetzt, bewirkt keine Auflösung des letztern. Chlorwasser damit kalt digerirt, zersetzt es allmälig, liefert Platinchlorid und Iod, oder Platinchlorid und Iodchlorid, wenn das Chlor im Uebermasse vorhanden ist.

Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; erwärmt wird ein gewisser Antheil des Iods entwickelt.

Die Zusammensetzung des Platiniodids wurde in gleicher Weise, wie die des Iodürs, durch Erhitzen erforscht.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Erster Versuch.

Angewandtes Iodid	1,040	Grm.
Rückständiges Platin	0,2927	„
Platingehalt in 100 Theilen . .	28,15	„

Zweiter Versuch.

Angewandtes Iodid	0,830	Grm.
Rückständiges Platin	0,2327	„
Platingehalt in 100 Theilen . .	28,04	„

Das Mittel aus beiden Versuchen giebt 28,09 Platin, woraus folgt, dass jenes Iodid in 100 Theilen zusammengesetzt ist aus 71,91 und 28,09 Platin = $Pt\,I^4$.

4 MG. Iod	3133,4	oder	71,76
1 „ Platin	1233,2		28,24
	4366,6		100,10

Doppelverbindungen des Iodplatins.

Platiniodid vereinigt sich leicht mit den basischen Iodverbindungen und erzeugt krystallisirbare Doppelverbindungen. Digerirt man eine Zeit lang, unter öfterm

Umschütteln, Platiniodid mit etwas concentrirten Lösungen von Kalium-, Natrium-, Baryum-, Zink- und Eisen-iodid: so wird ein Theil des Iodplatins aufgelöst und eine entsprechende Menge von einer Doppeliodverbindung gebildet.

Kaliumplatiniodid.

Diese Verbindung, aus ihren Bestandtheilen unmittelbar dargestellt, besitzt, in Wasser aufgelöst, eine schöne weinrothe Farbe; sie krystallirt durch freiwillige Verdampfung in schwarzen rectangulären Tafeln mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden. Sie enthält stets etwas freies Iodkalium beigemischt, welches sich durch Waschen mit Alkohol von 36° leicht entfernen lässt. Es ist unveränderlich an der Luft, sehr löslich in Wasser, welches davon sogleich schön weinroth gefärbt wird; unlöslich, oder wenigstens sehr wenig löslich in entwässertem Alkohol. Die wässerige Lösung, mit viel Wasser verdünnt, wird in kurzer Zeit braun, besonders unter dem Einflusse des Lichts, und setzt an den Wänden des Glases einen glänzenden Körper von stahlgrauer Farbe ab, welcher Platiniodid ist. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das wohl ausgetrocknete krystallisirte Doppeliodid nicht ein, was um so merkwürdiger ist, als sie freies Iodkalium sogleich zerlegt; bei einer Temperatur über 100° bringt sie die Entwickelung eines Theils Iod zu Wege.

Die Analyse hat für die Zusammensetzung dieses Doppeliodids ergeben:

Platiniodid	68,01	= 1 MG.	4366,6
Iodkalium	31,99	= 1 „	2054,6
	100,00		

Die stöchiometrische Formel dieser Verbindung ist also: $Pt\,I^4 + K\,I^2$.

Der Verfasser ist der Meinung, dass ausser dieser Verbindung noch eine zweite, in dem Verhältnisse von 2 MG. Iodkalium auf 1 MG. Platiniodid, existire, wel-

che indess nur in Auflösung bestehen könne und sich beim Herauskrystallisiren zersetze, indem sich sonst die Gegenwart von, den Krystallen des Doppelsalzes beigemischtem, Iodkalium, auch bei Anwendung eines Ueberschusses vom Platiniodide, nicht wohl erklären lasse.

Natriumplatiniodid.

Dieses Iodid, in gleicher Weise wie das Vorhergehende bereitet, krystallisirt in trockener Luft in prismatischen, gestreiften Nadeln von bleischwarzer Farbe; es ist zerfliesslich, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, welcher davon dunkel weinroth gefärbt wird. Es ist nicht möglich, weder durch Krystallisation, noch durch Behandlung mit Alkohol, alles freie Iodnatrium daraus zu entfernen, daher wurde es auch nicht analysirt, aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte es aber eine der Kalium-Verbindung ähnliche Zusammensetzung haben.

Baryumplatiniodid.

Dieses Iodid bietet fast dieselben physischen Eigenschaften dar, wie das vorhergehende; es ist gleich diesem zerfliesslich, aber in einem etwas geringern Grade.

Zinkplatiniodid.

Diese Verbindung, unmittelbar durch Sättigen von Iodzinklösung mit Platiniodid in der Kälte bereitet, lässt sich nur schwierig krystallisirt darstellen. Durch freiwilliges Verdampfen in trockener Luft wird sie als trockene krystallinische Masse ohne deutlich bestimmbare Form erhalten; sie ist sehr löslich im Wasser, zieht begierig die Feuchtigkeit der Luft an und schmeckt styptisch, wie alle löslichen Zinkverbindungen.

Eisenplatiniodid.

Eiseniodür in Wasser gelöst und mit Platiniodid in Berührung gesetzt, verbindet sich damit ohne es zu zersetzen, und erzeugt eine intensiv blutroth gefärbte Lösung. Im luftleeren Raume verdunstet, hinterlässt dieses Doppeliodid eine unkrystallisirte, grünlichbraune Masse, welche an der Luft zerfliesst. Der Luft ausgesetzt, er-

leidet die Lösung nach und nach durch den Sauerstoff der Luft eine Zersetzung; es entsteht Eisenoxyd, welches sich abscheidet, während das in Iodid verwandelte Iodür mit dem Platiniodid vereinigt bleibt und damit eine, ebenfalls carmoisinroth gefärbte, lösliche Verbindung bildet.

In kochendem Wasser gelöstes *Iodblei* vereinigt sich nicht mit dem Platiniodide, wie sich aus einem directen Versuch ergab.

Ammoniumplatiniodid.

Dieses dem Ammoniumplatinchlorid ähnliche Doppelsalz wird bereitet, indem man Platiniodid kalt, oder bei gelinder Wärme, mit einer Lösung von neutralem iodwasserstoffsauren Ammoniak digerirt. Die hierdurch entstandene rothe Flüssigkeit setzt, vorsichtig abgedampft, kleine quadratische Blätter ab, von schwärzlichem Ansehen und metallischem Glanze, welche eine eigenthümliche Verbindung sind. Dieses Salz ist wasserleer, an der Luft unveränderlich, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, welches davon schön weinroth gefärbt wird. In einer verschlossenen Röhre erhitzt, giebt es zuerst Ammoniak, dann Stickstoff, Ioddampf, Iod haltiges iodwasserstoffsaures Ammoniak, welches sublimirt, und hinterlässt schwammiges Platin am Boden der Röhre. 100 Theil des Salzes hinterliessen bei der Calcination in einem Tiegel 23 Platin.

Die Analyse ergab, dass es aus gleichen MG. iodwasserstoffsauren Ammoniaks und Platiniodides zusammengesetzt war, in 100 Theilen also enthielt

Platiniodid	82,99
Iodwasserstoffsaures Ammoniak	17,01
	100,00

Die stöchiometrische Formel ist $Pt\,I^4 + I\,H + N\,H^3$ *).

*) Diese Verbindung entspricht also keineswegs dem Ammoniumplatinchloride (Platinsalmiak), denn letzteres ist gemäss der Formel $Pt\,Cl^4 + \overline{Cl}\,\overline{H} + \overline{N}\,\overline{H}^3$, oder nach *Berzelius* $\overline{N}\,\overline{H}^3\,\overline{Cl} + Pt\,\overline{Cl}^2$, zusammengesetzt, enthält also im elektronegativen Bestandtheile, dem Platinchloride, doppelt so viel Chlor als im elektropositiven. *D.*

Jodwasserstoffplatiniodid.

Diese Verbindung wird erhalten, indem man Platiniodid kalt mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Iodwasserstoffsäure 24 Stunden lang oder darüber digerirt. Die Säure färbt sich nach und nach schön roth, indem sie sich mit Iodid sättigt, und eine Doppelverbindung erzeugt, welche durch Verdunsten, entweder im luftleeren Raum oder unter einer Glasglocke neben Aetzkalk, regelmässig krystallisirt erhalten werden kann. Es sind kleine, schwärzliche, kupferglänzende Nadeln, welche nach mehreren Richtungen gruppirt und federfahnenartig gelagert sind. Es ist geruchlos, besitzt einen styptischen, aber keinesweges sauren Geschmack, es wird an der Luft nicht verändert, sondern zieht nur etwas Wasser an, wodurch die Krystalle einen weinhefenrothen Anstrich bekommen. Im trockenen, luftleeren Raum erleidet es eine langsame Zersetzung, indem es einen Theil seines Iodwasserstoffes verliert; es kann selbst eine Zeit lang eine Temperatur von 100° ertragen, ohne völlig zersetzt zu werden. Einer etwas höhern Temperatur ausgesetzt, wird es zerlegt, liefert Iod haltigen Iodwasserstoff, Iod und Platin, letzteres als ein sehr fein zertheiltes schwarzes Pulver, welches die Form der zerlegten Verbindung beibehalten hat.

Wasser löst es mit grosser Leichtigkeit und färbt sich sogleich dunkelweinroth; mit einer grossen Menge destillirten Wassers verdünnt, wird diese Lösung nach und nach unter Ablagerung von Platiniodid zersetzt; der Zutritt des Sonnenlichtes beschleunigt diese Zerlegung. Chlorwasser, allmälig zu der Lösung des Iodwasserstoff-Iodplatins hinzugetropft, zersetzt es, scheidet Iod und Iodplatin aus. Kaustische Alkalien damit in Berührung gebracht, verwandeln es sogleich in Doppeliodid.

Diese eigenthümliche Verbindung, welche in Betreff ihrer Bildung dem von *Boullay* dem Sohne beschriebenen Iodwasserstoff-Quecksilberiodid ähnlich ist, scheint, nach den Ergebnissen zweier Analysen, aus 2 MG. Iod-

wasserstoff und 1 MG. Platiniodid zusammengesetzt zu seyn, in 100 Theilen also:

Platiniodid	73,45
Iodwasserstoff	26,55

zu enthalten. Die stöchiometrische Formel desselben ist demnach $Pt\ I^4 + 2\ I\ H$.*)

---

2. *Versuche über die Auflöslichkeit einiger in Wasser unlöslicher phosphorsaurer Salze in Salpetersäure bei verschiedenen Graden der Verdünnung mit Wasser,*

von

Gustav Bischof.

Die nächste Veranlassung zu dieser Abhandlung war die Ausmittelung der Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts in Essigsäure und in Salpetersäure, zum Behufe der Bestimmung der Phosphorsäure in Mineralwassern. Bei der Verfolgung dieser Versuche verlor ich aber bald diesen Gesichtspunct aus den Augen, oder es trat doch wenigstens diese nächste Veranlassung zu meiner Arbeit in den Hintergrund, und ich kam zur Untersuchung der Auflöslichkeit einiger in Wasser unlöslicher phosphorsaurer Salze in Salpetersäure bei verschiednen Graden der Verdünnung mit Wasser. Ich theile hier meine Versuche in der Ordnung mit, wie ich sie angestellt habe, und fange daher mit der Bestimmung der Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts in Essigsäure an. Wie sich die weiteren Versuche angereihet haben, wird sich aus den Verfolge dieses Aufsatzes von selbst ergeben.

Wenn ein Mineralwasser kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien zugleich enthält, so schlägt bekanntlich essigsaurer Baryt, nach vorhergegangener Neutralisation der kohlensauren Alkalien durch Essigsäure, zugleich mit dem schwefelsauren Baryte, phosphorsauren Baryt nieder. Hierbei frägt sich's nun, ob ein Ueberschuss

*) Im Originale steht $Pt\ I^4 + I\ H^2$, was offenbar nicht richtig ist.

von dieser Säure in bedeutendem Grad auflösend auf den phosphorsauren Baryt wirken wird.

Zu dem Ende wurden 42,54 Gr. phosphorsauren Baryts, durch Zersetzung des phosphorsauren Natrons mit im Ueberschusse zugesetztem Chlorbaryum, erhalten, mit 1777,46 Gr. Essigsäure von 1,032 specifischem Gewicht bei + 18° R. übergossen und bei + 16° R. zehn Stunden lang stehen gelassen. Die von dem phosphorsauren Baryte theils abgegossene, theils abfiltrirte Essigsäure trübte sich stark durch Schwefelsäure. Der phosphorsaure Baryt wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, als dasselbe noch sauer reagirte, und aus dem Abwaschwasser aller Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Als frisch aufgegossenes und abfiltrirtes Wasser kaum nur noch Lackmuspapier röthete, wurde es durch Schwefelsäure doch noch etwas getrübt. Diese Trübung war aber nicht stärker, als in reinem Wasser, welches eine Zeit lang über wohl ausgewaschenem phosphorsauren Baryt gestanden hatte, woraus hervorgeht, wie auch schon *Heinrich Rose* bemerkte, dass der phosphorsaure Baryt so ganz unlöslich in Wasser nicht ist.

Der ausgewaschene phosphorsaure Baryt betrug, geglüht, 38,125 Gr.; es hatten sich also 4,415 Gr. aufgelöst. Der schwefelsaure Baryt wog 5,025 Gr., welchen entsprechen 4,837 Gr. phosphorsauren Baryts, das bis auf eine geringe Differenz mit jenem übereinstimmt. Es folgt hieraus, dass 1 Theil phosphorsaurer Baryt, in 367 bis 403 Theilen Essigsäure von 1,032 specifischem Gewicht bei + 18° R. sich auflöst.

Wenn daher phosphorsaures Natron in einem Mineralwasser vermuthet wird, so muss entweder nur ebensoviel Essigsäure vor der Fällung durch essigsauren Baryt zugesetzt werden, als zur Neutralisation des kohlensauren Alkali's erforderlich ist, um die Wiederauflösung des niedergeschlagenen phosphorsauren Baryts ganz zu vermeiden, oder man muss die Essigsäure in so bedeutendem Ueberschusse hinzufügen, dass aller phosphorsaurer Baryt in Auflösung bleibt. Das letztere möchte weniger

zweckmässig, dagegen vorzuziehen seyn, den niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt mit Essigsäure so lange auszulaugen, als sie noch etwas aufnimmt.

*Berzelius**), welcher zuerst die Gegenwart der Phosphorsäure in böhmischen Mineralwassern dargethan hatte, bestimmte die Menge des phosphorsauren Natrons, indem er die löslichen Salze mit Salpetersäure übersättigte, mit Baryt- und Silber-Salzen die Schwefelsäure und das Chlor fällte und hierauf zu der abfiltrirten Flüssigkeit Aetzammoniak setzte, wodurch nach 24 Stunden basisch phosphorsaurer Baryt niederfiel. Da dieses Verfahren auf der Löslichkeit des Baryts in Salpetersäure beruht, so schien es mir zweckmässig diese Löslichkeit direct zu bestimmen, um darnach den Zusatz von freier Salpetersäure ermessen zu können.

Es wurden daher 29,5 Gr. phosphorsaurer Baryt mit 610 Gr. Salpetersäure von 1,275 specifischem Gewicht bei 18° R. übergossen und neun Stunden in einer Temperatur von 15° R. stehen gelassen. Es lag noch eine bedeutende Menge ungelösten phosphorsauren Baryts zu Boden. Die salpetersaure Auflösung wurde auf's Filtrum gebracht und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, als das durchlaufende noch Lackmus röthete. Der Rückstand, getrocknet und geglüht, betrug 0,675 Gr. Es hatten sich demnach 28,825 Gr. phosphorsauren Baryts aufgelöst; mithin erfordert 1 Theil phosphorsaurer Baryt 21 Theile Salpetersäure von 1,275 spec. Gewicht bei 17° R. zur Auflösung. Es befremdete mich indess, dass der Rückstand, welcher dem Anscheine nach, so lange er in der Säure lag, ziemlich viel betrug, nach dem Auswaschen bis auf 0,675 Gr. herabgekommen war. Die folgenden Versuche geben hierüber Aufschluss.

Als nämlich von derselben Salpetersäure auf einer unbestimmten Menge phosphorsauren Baryts neun Stunden lang bei + 18° R. stehen blieb, die klare über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit abfiltrirt und Schwefel-

*) *Gilberts* Ann. LXXIV. S. 284.

säure zugesetzt wurde, zeigte sich eine nur schwache Trübung Die Flüssigkeit betrug 453,25 Gr., und der daraus niedergeschlagene schwefelsaure Baryt 0,255 Gr., welche entsprechen 0,245 Gr. phosphorsauren Baryts. Diesem nach hatte also 1 Theil phosphorsaurer Baryt sich in 1849 Theilen Salpetersäure von 1,275 spec. Gewichte bei + 18° R. aufgelöst. Als ich aber auf den mit Salpetersäure noch imprägnirten Rückstand Wasser goss, dieses abfiltrirte und Schwefelsäure zusetzte, fiel eine bei weitem grössere Menge schwefelsauren Baryts nieder. Die wässerige Flüssigkeit betrug 376 Gr. und der daraus niedergeschlagene schwefelsaure Baryt 7,745 Gr., welchen entsprechen 7,455 Gr. phosphorsaurer Baryt. Es hatte sich demnach 1 Theil phosphorsaurer Baryt in 49 Theilen sehr verdünnter Salpetersäure bei + 18° R. aufgelöst.

Man ersieht hieraus, dass die verdünnte Salpetersäure bei weitem auflösender wirkt auf den phosphorsauren Baryt, als die concentrirte. Diesem widerspricht zwar das Resultat des ersten Versuches, nach welchem sich ein Theil phosphorsaurer Baryt in 21 Theilen concentrirter Salpetersäure auflöste. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar; denn der auf dem Filtrum gesammelte phosphorsaure Baryt war noch mit Salpetersäure imprägnirt; als daher Abwaschwasser auf denselben kam, so wurde die noch adhärirende Salpetersäure verdünnt und wirkte auflösend auf den phosphorsauren Baryt, der nun durch das Filtrum ging. Hätte ich dagegen von dem phosphorsauren Baryte die Salpetersäure blos abfiltrirt, ohne auszuwaschen, so würde ich, wie der Augenschein zeigte, gewiss einen viel bedeutendern Rückstand von unaufgelöstem phosphorsauren Baryt erhalten haben.

Für die analytische Chemie dürften diese Erfahrungen nicht ganz unwichtig seyn; denn sie zeigen, wie mit Zunahme der Concentration der Salpetersäure ihre auflösende Kraft auf den phosphorsauren Baryt abnimmt, und wie leicht ein bedeutender Verlust an phosphorsau-

rem Baryt stattfinden kann, wenn derselbe mit Salpetersäure imprägnirt auf dem Filtrum ausgewaschen wird.

Interessant war es aber ausserdem, auszumitteln, in welchem Verhältnisse die auflösende Kraft der Salpetersäure mit ihrer Verdünnung zunimmt, und das bei einer gewissen Verdünnung nothwendig eintretende Maximum dieser auflösenden Kraft zu finden; denn dass ein solches Maximum vorhanden seyn müsse, liess sich a priori voraussetzen, da ja sonst reines Wasser am meisten auflösend auf den phosphorsauren Baryt wirken müsste, welches nicht der Fall ist.

Es wurden nun folgende Versuche angestellt: 1 Masstheil Salpetersäure wurde verdünnt mit 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Masstheilen Wasser *), in jede dieser verdünnten Flüssigkeiten eine unbestimmte Menge phosphorsauren Baryts, aber stets so viel, gebracht, dass davon noch unaufgelöst am Boden liegen blieb, und 24 Stunden stehen gelassen. Von diesen Flüssigkeiten wurde ein Theil abgewogen und daraus der Baryt durch Schwefelsäure präcipitirt. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde hierauf getrocknet, geglüht und gewogen. Das Gewicht des schwefelsauren Baryts mit 0,96 multiplicirt gab das Gewicht des phosphorsauren Baryts. Dieses Gewicht wurde abgezogen von dem der salpetersauren Auflösung, und in den Rest des phosphorsauren Baryts dividirt. Diese Quotienten finden sich in der ersten Spalte der folgenden Tafel.

Um aber zugleich die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts im Verhältnisse zu der in der salpetersauren Auflösung enthaltenen Salpetersäure von 1,275 spec. Gewicht zu finden, wurde nach dem in der zweiten Spalte

*) Die Mischung wurde, der leichtern Bestimmung wegen, bei den ersten sechs Versuchen nach Masstheilen gemacht, in der unten folgenden Tafel reducirte ich aber die Masstheile auf Gewichtstheile. In den übrigen Versuchen wurden hingegen die Säure - und Wasser - Antheile unmittelbar gewogen.

angegebenen Verdünnungs-Verhältnisse der Salpetersäure mit Wasser die wahre Menge der Salpetersäure von 1,275 berechnet, nachdem vorher die Menge des phosphorsauren Baryts in Abzug gebracht worden, und das Verhältniss der Säure zu dem aufgelösten phosphorsauren Baryt auf Hunderttheile reducirt. Die so erhaltenen Resultate finden sich der dritten Spalte der folgenden Tafel.

Taf. 1.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich bei 15° bis 18° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Theile Salpetersäure von 1,275, mit vorbenannten Quantitäten Wasser vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpetersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser	
1563 Gew. Th.	1 Gew. Th.	0 Gew. Th.	0,062 Gew. Th.
318 - -	1 - -	0,792 - -	0,56 - -
155 - -	1 - -	1,584 - -	1,67 - -
107 - -	1 - -	2,375 - -	3,16 - -
69 - -	1 - -	3,163 - -	6,03 - -
57 - -	1 - -	3,960 - -	8,74 - -
45 - -	1 - -	4,752 - -	12,88 - -
52 - -	1 - -	7 - -	15,53 - -
48 - -	1 - -	8 - -	18,68 - -
30 - -	1 - -	9 - -	33,02 - -
22 - -	1 - -	10 - -	49,91 - -
45 - -	1 - -	11 - -	26,78 - -
66 - -	1 - -	17 - -	27,30 - -
63 - -	1 - -	23 - -	33,03 - -
74 - -	1 - -	29 - -	39,16 - -
20570 - -	0 - -	1 - -	*)

*) Man wird vielleicht die Erinnerung machen, warum ich eine Salpetersäure von willkürlichem spec. Gew. angewandt habe. Ich habe dieses gethan, weil ich gerade von dieser vollkommen reinen Säure einen grossen Vorrath hatte, den ich diesen Versuchen widmete. Uebrigens ist die Reduction dieser Säure auf höchst concentrirte sehr einfach, indem sie nach *Ure's* Tafel (diese Zeitschr. Bd. XXXV. S. 446) nahe 37 Procent höchst concentrirter Salpetersäure enthält. Da ich die Salpetersäure stets als Einheit gesetzt habe: so verwandeln sich die Zahlen 1 in der zweiten Spalte in 0,37, welche die höchst concentrirte ausdrückt, und zu den Zahlen der dritten Spalte kommt die constante Zahl 0,63. Wir

Vergleicht man nun die Zahlen der ersten Spalte mit einander, so ersieht man zwar, dass die auflösende Kraft der Salpetersäure mit ihrer Verdünnung durch Wasser bis zu einem gewissen Grade zunimmt, jedoch nicht ganz regelmässig. Das Maximum der auflösenden Kraft findet sich bei der 10fachen Verdünnung *). Von da an nimmt dieselbe wieder nicht ganz regelmässig ab. Ich hoffte die Unregelmässigkeit in den Versuchen 13 und 14 zu beseitigen durch ihre Wiederholung; allein sie wurde nur noch grösser. Nämlich

T a f. 2.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure von 1,275 mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpetersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser	
28 Gew. Th.	1 Gew. Th.	17 Gew. Th.	64,39
65 - -	1 - -	23 - -	36,85

Dasselbe Gemisch aus 1 Salpetersäure und 17 Wasser wirkte also diessmal mehr als um das Doppelte auflösender, als das vorige Mal. Vergebens bemühte ich mich, den Grund dieses anomalen Verhaltens auszumitteln. Um jedoch nichts zu versäumen, was dahin führen könnte, und um den möglichen Einfluss einer Tem-

---

bekommen also folgende Zahlenreihen:

Salpetersäure, höchst concentrirte,	Wasser
0,37	0,63
0,37	1,422
0,37	2,214

u. s. w.

und in der vierten Spalte ist zu setzen 37 Gew. Theile höchst concentrirte Salpetersäure statt 100 Gew. Theile Salpetersäure von 1,275.

Man sieht ohne meine Erinnerung, dass diess blos eine Aenderung der Zahlen in diesen beiden Spalten verursacht, ohne dass sich die Zahlen, welche die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts ausdrücken, ändern.

*) Oder bei der fast 29fachen Verdünnung der höchst concentrirten Säure.

peratur - Verschiedenheit zu beseitigen, wurde die folgende Reihe von Versuchen bei der constanten Temperatur von 12½ R. unternommen.

T a f. 3.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich bei 12½° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure von 1,275, mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpetersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser	
392 Gew. Th.	1 Gew. Th.	1 Gew. Th.	0,51 Gew. Th.
94,5 - -	1 - -	4 - -	5,29 - -
43 - -	1 - -	7 - -	18,71 - -
27 - -	1 - -	10 - -	40,19 - -
34 - -	1 - -	13 - -	41,49 - -
26,5 - -	1 - -	16 - -	64,19 - -
61 - -	1 - -	19 - -	32,63 - -

Allein auch diese Resultate zeigen die sonderbare Anomalie, dass eine mit 10 und eine mit 16 Theilen Wassers verdünnte Salpetersäure fast gleiche Auflösungs-Fähigkeit auf den phosphorsauren Baryt äussern; eine mit 13 Theilen Wasser verdünnte Säure dagegen weniger auflösend wirkt. Jedoch die Wiederholung der beiden folgenden Versuche geben wieder ganz andere Resultate. Nämlich:

T a f. 4.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich bei 13½° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure von 1,275, mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpetersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser	
24 Gew. Th.	1 Gew. Th.	13 Gew. Th.	57,45 Gew. Th.
48 - -	1 - -	16 - -	35,83 - -

Vergleicht man die vorstehenden Resultate über die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts in verschiedenen Gemischen aus Salpetersäure und Wasser mit einander: so ergiebt sich zwar, dass die auflösende Kraft einer Salpetersäure von 1,275 bis zu einer gewissen Verdünnung mit Wasser zunimmt; allein das Maximum dieser Zu-

nahme scheint von Umständen abzuhängen, die nicht in der Macht des Experimentators liegen. So zeigte sich das Maximum der auflösenden Kraft der Salpetersäure in den ersten Reihen von Versuchen bei der zehnfachen Verdünnung, in der zweiten Reihe hingegen bei der zehn- und sechzehnfachen Verdünnung, während die mit der dreizehnfachen Menge Wassers verdünnte Säure etwas weniger auflösend wirkte. Da indess bedeutende Schwankungen stattfinden: so kann man überhaupt annehmen, dass wenn die Verdünnung der Säure nahe bis zum Maximum ihrer auflösenden Kraft gekommen ist, letztere sich eine Zeit lang gleich bleibt, oder doch nur durch zufällige Einflüsse merklich modificirt wird.

Die Ursache jener Schwankungen aufzufinden, dürfte sehr schwierig seyn. In Versuchfehlern kann sie nicht liegen; denn nichts ist leichter, als die Menge des aufgelösten phosphorsauren Baryts durch seine Umwandelung in schwefelsauren Baryt zu bestimmen, besonders wenn man erwägt, dass einmal eine mit der siebzehnfachen Menge Wassers verdünnte Salpetersäure $\frac{1}{16}$, ein anderes Mal $\frac{1}{28}$ ihres Gewichtes phosphorsauren Baryt auflöste. In einer Verschiedenheit der Temperatur kann die Ursache auch nicht liegen, da die erste Reihe von Versuchen sämmtlich bei 15° bis 18° R., die zweite Reihe bei der constanten Temperatur von 12½° R., nur die beiden letzten bei der wenig erhöheten von 13¼° R. angestellt wurden. Endlich in einer verschiedenen Beschaffenheit des phosphorsauren Baryts kann die Ursache auch nicht gesucht werden, indem aller hierzu verwandter phosphorsaurer Baryt, auf die oben angegebene Weise dargestellt wurde, mithin nicht etwa verschiedene Verbindungsstufen seiner Bestandtheile sich bilden konnten. Der gefällte phosphorsaure Baryt wurde auch blos getrocknet, und nicht geglüht, so dass sich also auch nicht etwa pyrophosphorsaurer Baryt bilden konnte. Ueberhaupt wurden alle diese Versuche, soweit es nur in der Gewalt des Experimentators steht, unter möglichst gleichen Umständen angestellt. Dass es von keinem Einfluss ist, ob der

phosphorsaure Baryt ruhig in der verdünnten Säure liegt, oder ob stark geschüttelt wird, beweist das Resultat der beiden folgenden Versuche. Es löste sich nämlich 1 Th. phosphorsaurer Baryt in 32 Theile einer mit 16 Theilen Wassers verdünnten Säure, als stark geschüttelt wurde, und in 31 Theilen dieser Flüssigkeit auf, als das Salz ruhig in der Säure liegen blieb, nud selbst beim Abgiessen der Auflösung jede innere Bewegung vermieden wurde.

Fassen wir demnach Alles zusammen, so bleibt kaum mehr eine Ursache übrig, welcher die obigen Differenzen zugeschrieben werden könnten. Zwar bietet uns die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser ähnliche anomale Verhältnisse dar; die verschiedene Löslichkeit des phosphorsauren Baryts in mehr oder weniger verdünnnter Salpetersäure scheint aber nicht in gleiche Kategorie mit jener gestellt werden zu dürfen.

Da in den beiden vorhergehenden Versuchreihen die 29fache Verdünnung der Salpetersäure die zu den Versuchen angewandte verdünnte Säure war, und daraus sich noch nichts Bestimmtes über die, mit weiterer Verdünnung abnehmende, auflösende Kraft der Salpetersäure folgern liess: so stellte ich, um einige Glieder der abnehmenden Reihe mehr zu erhalten, noch folgende Versuche an. Um diese an die beiden vorhergehenden Versuchreihen anknüpfen zu können, wurde mit der 19fachen Verdünnung angefangen.

T a f. 5.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich bei 13° — 14° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure von 1,275, mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser	
27 Gew. Th.	1 Gew. Th.	19 Gew. Th.	74,22 Gew. Th.
32 - -	1 - -	29 - -	93,49 - -
45 - -	1 - -	39 - -	89,76 - -
48 - -	1 - -	49 - -	104,70 - -
68 - -	1 - -	79 - -	117,37 - -
72 - -	1 - -	99 - -	139,73 - -

Diese Resultate zeigen in sehr auffallender Weise, dass man, weit entfernt durch Vervielfältigung der Versuche mehr Licht zu erhalten, vielmehr in ein Labyrinth geführt wird, aus dem der Ausweg immer schwieriger wird. Die vorstehenden 6 Versuche zeigen zwar eine stets abnehmende auflösende Kraft der Salpetersäure von ihrer 19fachen Verdünnung an bis zur 99fachen; allein vergleicht man sie mit den beiden vorhergehenden Versuch-Reihen: so stösst man auf auffallende Differenzen. Im Ganzen zeigte sich in dieser letzten Versuch-Reihe eine grössere auflösende Kraft der in höherm Grade verdünnten Salpetersäure, als sich nach den beiden vorhergehenden Versuch-Reihen erwarten liess. So zeigt die mit der 17fache Menge Wassers verdünnte Säure der ersten Versuch-Reihe, und die mit der 19fache Menge Wassers zerdünnte Säure der zweiten Versuch-Reihe, und die mit der 79fachen Menge Wassers verdünnte Säure der dritten Versuch-Reihe nahe gleich auflösende Kraft, und ebenso zeigt die mit der 29fache Menge Wassers verdünnte Säure der ersten Versuch-Reihe, und die mit der 99fache Menge Wassers verdünnte Säure der dritten Versuch-Reihe gleichfalls nahe gleich auflösende Kraft. Diess scheint dasjenige zu bestätigen, was ich schon weiter oben bemerkte, dass nämlich, wenn die Verdünnung der Säure bis zum Maximum ihrer auflösenden Kraft gekommen ist, letztere sich lange Zeit fort nahe gleich bleibt, oder mit anderen Worten, dass wenn die Salpetersäure durch eine gewisse Verdünnung mit Wasser das Maximum ihrer auflösenden Kraft erreicht hat, diese auflösende Kraft durch weitere bedeutende Verdünnung mit Wasser nicht bedeutend verändert wird. Da indess doch nothwendiger Weise bei einem gewissen sehr verdünnten Zustande der Salpetersäure eine merkliche Abnahme ihrer auflösenden Kraft eintreten muss: so stellte ich noch einige Versuche an, deren Resultate hier folgen.

T a f. 6.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Baryt löste sich bei 9° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure, mit vorbenannten Quantitäten Wasser vermischt, lösten phosphorsauren Baryt
	Salpetersäure von 1,275 bei 17° R.	Wasser.	
571 Gew. Th.	1 Gew. Th.	500 G. Th.	87,69 Gew. Th.
817 - -	1 - -	1000 - -	123,00 - -
8595 - -	1 - -	10000 - -	116,41 - -*)

Man sieht, dass allerdings die auflösende Kraft der stark verdünnten Salpetersäure bedeutend abnimmt; doch löset die mit der 10000fachen Menge Wassers verdünnte Salpetersäure immer noch mehr als noch einmal so viel auf, als das reine Wasser, und selbst die mit 1000 Theilen Wassers verdünnte Salpetersäure löset fast zweimal so viel auf, als Salpetersäure von 1,275. Vergleicht man übrigens diese Versuchreihe mit den vorhergehenden, so ersieht man aus der vierten Spalte, dass die auflösende Kraft der Salpetersäure selbst bei diesen hohen Graden von Verdünnung immer noch dieselbe ist, wie bei der 29fachen bis 99fachen Verdünnung.

Das eigenthümliche Verhalten der mit mehr oder weniger Wasser verdünnten Salpetersäure zum phosphorsauren Baryt veranlasste mich, andere in Wasser unlösliche phosphorsaure Salze ebenfalls in dieser Beziehung zu untersuchen. Zunächst wählte ich dreiviertel-phosphorsaure Kalkerde (Knochenerde), welche durch Auflösung gebrannter Knochen in Salzsäure, Fällung durch Aetzammoniak, so dass es aber nicht im Ueberschusse zugesetzt wurde, und durch Auswaschen, bis oxalsaures Ammoniak nicht mehr reagirte, dargestellt wurde.

Willkürliche Quantitäten dieser phosphorsauren Kalkerde wurden mit Salpetersäure, welche mit bestimmten Mengen Wassers verdünnt worden, übergossen, so dass aber stets jene im Ueberschusse vorhanden war, hie-

*) Die Verdünnung der höchst concentrirten Salpetersäure ist hier im ersten Versuche die 1353-, im zweiten die 2704- und im dritten die 27029fache.

rauf nach 24 Stunden die klaren Auflösungen abgegossen, gewogen und die aufgelöste phosphorsaure Kalkerde durch Aetzammoniak gefällt. Die auf dem Filtrum gesammelten Niederschläge wurden ausgewaschen, bis Curcumapapier nicht mehr gebräunt wurde, geglüht und gewogen *). Durch Subtraction dieses Gewichtes von dem der Auflösung ergab sich das Gewicht derselben, und aus dem angewandten Mischungsverhältnisse berechneten sich dann die relativen Mengen der Salpetersäure und des Wassers.

T a f. 7.

1 Gew. Theil phosphorsaurer Kalk löste sich bei 13° bis 14° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salpetersäure von 1,230, mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Kalk
	Salpetersäure von 1,230 bei 14° R.	Wasser	
2,72 G. Th.	1 Gew. Th.	0 Gew. Th.	36,785 Gew. Th.
4,23 - -	1 - -	0,827 - **)	43,226 - -
10,25 - -	1 - -	3,309 - -	42,050 - -
15,45 - -	1 - -	5,791 - -	43,954 - -
20,34 - -	1 - -	8,273 - -	45,589 - -
20,82 - -	1 - -	10 - -	52,831 - -
30,64 - -	1 - -	10,754 - -	56,939 - -
26,48 - -	1 - -	13 - -	52,857 - -
32,14 - -	1 - -	13,236 - -	44,299 - -
36,06 - -	1 - -	15,718 - -	46,368 - -
127,81 - -	1 - -	40 - -	32,078 - -

*) Die Einäscherung des Filtrums war sehr schwierig. Wie in ähnlichen Fällen, so bediente ich mich auch hier des salpetersauren Ammoniaks, welches auf das verkohlte Filtrum im Porcellantiegel geworfen, die schnelle Verbrennung desselben befördert. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass dasselbe Papier, je nachdem diese oder jene Flüssigkeit durchfiltrirt, oder dieser oder jener Niederschlag darauf gesammelt worden, mehr oder weniger schwierig sich einäschern lässt. Dass die Natur des in den Poren des Filtrums zurückbleibenden Niederschlages einen Einfluss auf die Brennbarkeit des Papiers haben müsse, ist leicht einzusehen; dass aber auch Flüssigkeiten, namentlich Schwefelsäure, wenn sie nicht mit aller Sorgfalt aus dem Filtrum weggewaschen worden, die Brennbarkeit bedeutend hindert,

Aus vorstehenden Resultaten ersieht man, dass die mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure ein ganz anderes und zwar ein regelmässigeres Verhalten zum phosphorsauren Kalke, wie zum phosphorsauren Baryte zeigt. Die concentrirte Säure äussert die grösste auflösende Kraft; durch Verdünnung mit Wasser nimmt sie aber nach und nach, und, wie es scheint, ziemlich regelmässig, ab, während bei dem phosphorsauren Baryt die concentrirte, so wie die sehr verdünnte Salpetersäure die geringste, dagegen die bis zu einem gewissen Grade verdünnte Säure die grösste auflösende Kraft besitzt. Alles dieses ergiebt sich durch Vergleichung der ersten Spalte in vorstehenden Tafeln. Vergleicht man die dritten Spalten in der ersten und siebenten Tafel mit einander, so scheint es, dass, ungeach-

---

ist etwas auffallend. Das salpetersaure Ammoniak ist in diesen Fällen, wenn es nicht zersetzend auf den in den Poren des Papiers enthaltenden Niederschlag wirkt, stets zu empfehlen.

**) Um Zeit zu sparen, wurde die Salpetersäure nach Masstheilen durch Wasser verdünnt. Die Masstheile reducirte ich aber auf Gewichtstheile; daher die Brüche in den Wasser-Quantitäten. Nur im sechsten, achten und eilften Versuche geschah die Vermischung sogleich nach Gewichtstheilen. Zur leichtern Uebersicht und Vergleichung theile ich hier die Formel mit, wonach aus dem Versuche die erste und dritte Spalte berechnet wurde.

Wenn bezeichnet:

A die Auflösung,

p den phosphorsauren Kalk,

so ist:

$A - p$ die verdünnte Säure,

folglich:

$\frac{A-p}{p}$ die Auflöslichkeit des phosphorsauren Kalks in dieser verdünnten Säure.

Wenn ferner bezeichnet:

$\frac{1}{n}$ den Antheil der Säure von 1,230 spec. Gew.,

so ist:

$\frac{p\,n}{A-p}$ 100 die Menge des phoshorsauren Kalkes, welche von 100 Theilen Salpetersäure, je nach ihrer verschiedenen Verdünnung mit Wasser, aufgelöst wird.

tet der verschieden wirkenden auflösenden Kräfte der concentrirten und verdünnten Salpetersäure auf beide Salze, doch die bis zu einem gewissen Grade verdünnte Säure das Maximum der auflösenden Kraft erlangt, und merkwürdiger Weise scheint dieses Maximum nahe dasselbe zu seyn; denn aus der ersten Tafel ersieht man, dass die mit der 10fachen Menge Wassers verdünnte Salpetersäure die grösste Menge phosphorsauren Baryts, nämlich 0,4991 auflöst, und die siebente Tafel zeigt, dass die mit der 10,754fachen Menge Wassers verdünnte Säure ebenfalls die grösste Menge phosphorsauren Kalkes, nämlich 0,56939 auflöst *).

Allein überblickt man die weiteren Versuche über die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts in Salpetersäure, so scheint sich dieses aus der ersten Tafel gezogene Resultat nicht zu bestätigen, denn selbst bis zur 99fachen Verdünnung nimmt in der vierten Tafel die auflösende Kraft der Salpetersäure zu, und sogar bei der 500-, 1000- und 10000fachen Verdünnung zeigt sich keineswegs eine so regelmässige Abnahme, dass man das Maximum der auflösenden Kraft bei der 99fachen Verdünnung, oder nahe dabei, annehmen könnte. Ebenso zeigen der 5te, 6te und 7te Versuch in der ersten Spalte der siebenten Tafel, dass in der Nähe dieses Maximums die auflösende Kraft nur wenig sich verändert, gerade so wie es bei dem phosphorsauren Baryte Statt zu finden scheint.

Dieses ebengenannten Umstandes wegen kann die Zahlenreihe der ersten Spalte keine arithmetische Reihe irgend einer Ordnung bilden, wie man zu erwarten berechtigt gewesen wäre.

Aus dem verschiedenen Verhalten der mehr oder weniger verdünnten Salpetersäure zu phosphorsaurem Ba-

*) Ich bitte übrigens bei diesen Vergleichungen zu berücksichtigen, dass die zu den Versuchen mit dem phosphorsauren Baryt angewandte Salpetersäure das spec. Gewicht 1,275 und die zu den Versuchen mit dem phosphorsauren Kalk gebrauchte das spec. Gewicht 1,230 hatte.

ryt und phosphorsaurem Kalk ergiebt sich eine Anwendung auf analytische Chemie. Um nämlich zu prüfen, ob eine gegebene phosphorsaure Verbindung, phosphorsaurer Baryt oder phosphorsaurer Kalk sey, darf nur auf dieselbe die dreifache Menge Salpetersäure von 1,230 bis 1,275 spec. Gew. gegossen werden. Löst sie sich darin auf, so ist sie phosphorsaurer Kalk; ist sie darin fast unauflöslich, so ist sie phosphorsaurer Baryt. Denn wie aus dem Vorstehenden erhellet, so löst sich jener in 2,7 Th., dieser erst in 1603 Salpetersäure. Hat sie sich nicht aufgelöst, so wird sie sich durch hinzugefügtes Wasser auflösen; denn die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts nimmt dadurch zu*). Dass diese Prüfungen noch schärfere Resultate geben werden, wenn eine noch mehr concentrirte Salpetersäure angewandt wird, leuchtet von selbst ein, obgleich ich, weder über die Abnahme der Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts, noch über die Zunahme der Auflöslichkeit des phosphorsauren Kalkes, bei höheren Graden der Concentration directe Versuche angestellt habe.

Auch bei der Auflösung dieser beiden phosphorsauren Erden in Salpetersäure ist, wenn man den grössten Effect beabsichtigt, d. h. mit der kleinsten Menge Säure die grösste Menge Salz aufzulösen sucht, auf die obigen Resultate Rücksicht zu nehmen. So namentlich bei der Ausscheidung der Phosphorsäure aus den Knochen nach *Berzelius*. Da nämlich bei der Ausscheidung die geringste Menge Salpetersäure angewandt werden muss, damit das durch Fällung mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd erhaltene phosphorsaure Bleioxyd sich so wenig als möglich in freier Salpetersäure auflösen könne: so wird

*) Hat sich die Verbindung in Salpetersäure aufgelöst, war sie folglich phosphorsaurer Kalk, so kann die Auflösung, wie die vierte Spalte Taf. 7 zeigt, wenigstens mit der 40fachen Quantität Wassers verdünnt werden, ohne dass sich etwas ausscheidet. Ob vielleicht bei einer sehr weit getriebenen Verdünnung ein Theil des aufgelösten phosphorsauren Kalks sich ausscheidet, darüber geben meine Versuche keine Auskunft. Ich bezweifle es aber.

die zweckmässigste Verdünnung der Salpetersäure von 1,275 mit der 10- bis 11fachen Menge Wassers seyn.

Versuche über die Veränderlichkeit der Auflösbarkeit von Körpern in Säuren je nach dem verschiedenen Grade ihrer Verdünnung mit Wasser, lassen sich sehr vervielfältigen, indem sie sich nicht blos auf die in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze, sondern auch auf die in Wasser unlöslichen, aber in Säuren auflöslichen, arseniksauren, chromsauren, molybdänsauren, weinsauren, citronsauren, oxalsauren Salze u. s. w. ausdehnen lassen. Obgleich vielleicht manche wissenschaftliche Ausbeute und noch mehr mancher Gewinn für die analytische und technische Chemie daraus hervorgehen dürfte: so möchte doch der grosse Zeitaufwand, den diese Versuche erfordern, damit nicht im Verhältnisse stehen. Es würde mir bei meiner sehr beschränkten Zeit schwer gefallen seyn, selbst die obigen Reihen von Versuchen anzustellen, wenn ich nicht darin durch meinen vormaligen Assistenten, Hrn. *Gutheim*, einem fleissigen jungen Chemiker unterstützt worden wäre.

Um nun noch ein Salz und eine Säure aus jener grossen Zahl von Combinationen heraus zu nehmen, wählte ich die Untersuchung der Auflöslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salzsäure. Diese Auflöslichkeit wurde auf ähnliche Weise bestimmt, wie die des phosphorsauren Kalks in Salpetersäure, nämlich durch Fällung desselben aus der sauren Auflösung durch Ammoniak.

T a f. 8.

1 Gew. Th. phosphorsaurer Kalk löste sich bei 13° bis 14° R. in	eines Gemisches aus		100 Gew. Th. Salzsäure von 1,155, mit vorbenannten Quantitäten Wassers vermischt, lösten phosphorsauren Kalk
	Salzsäure von 1,155 bei 12°,5 R.	Wasser	
3,95 Gew. Th.	1 Gew. Th.	0 Gew. Th.	25,320 Gew. Th.
4,44 - -	1 - -	1 - -	45,010 - -
8,02 - -	1 - -	4 - -	62,311 - -
12,35 - -	1 - -	7 - -	64,753 - -
15,97 - -	1 - -	10 - -	68,899 - -
19,47 - -	1 - -	13 - -	71,907 - -
24,44 - -	1 - -	16 - -	69,545 - -
28,68 - -	1 - -	19 - -	69,719 - -

Man sieht, dass das Verhalten des phosphorsauren Kalks zur Salzsäure dem zur Salpetersäure sehr ähnlich ist, nur dass die Wirksamkeit der Salzsäure durch ihre Verdünnung mit Wasser bis zu einem gewissen Grade viel bedeutender zunimmt. Ob das Maximum dieser Wirksamkeit bei der 13fachen Verdünnung eintritt, scheint zwar, indess dürften doch noch einige Versuche mit verdünnterer Säure anzustellen seyn, um hierüber mit Bestimmtheit sich aussprechen zu können *).

So weit hatte ich diese Abhandlung schon seit fast einem Jahre vollendet. Andere Geschäfte verhinderten mich, die vielen Rechnungen, welche die mitgetheilten Tafeln veranlassten, zu revidiren. Anderseits wollte ich auch von der öffentlichen Mittheilung noch einige Reihen von Versuchen über andere in Wasser unlösliche Salze anstellen. Mittlerweile hatte ich auch wirklich die Auflöslichkeit des phosphorsauren Baryts in mit verschiedenen Quantitäten Wassers verdünnter Salzsäure bestimmt; das Blatt Papier aber, worauf ich die Gewichte der erhaltenen Niederschläge notirt hatte, verlegt. Jetzt, wo ich jene Revisionen vornahm, und die Resultate dieser letzten Versuche berechnen wollte, vermisste ich erst jenes Blatt Papier. Ich muss daher um Entschuldigung bitten, wenn ich diese letzteren Resultate später nachträglich liefere, sey es dass ich jene Gewichts-Bestimmungen wieder finde, oder dass ich die Versuche nochmals wiederhole.

---

*) Ohne Zweifel kommt bei Beurtheilung des Grades der Auflöslichkeit der in Wasser unlöslichen Salze in Säuren von verschiedener Verdünnung, neben dem zersetzenden Einflusse der Säure, auch die Löslichkeit der Producte desselben im Wasser und nicht minder auch in der Säure selbst in Betracht; jedoch ist nicht zu verkennen, dass nicht alle im vorstehenden Aufsatze berührte Anomalien dadurch hinreichend sich erklären lassen.

D. H.

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach* zu *Blansko.*

Neunte Fortsetzung *).

Weitere Ausführung des Bereitungsverfahrens.

Es wird nun, nachdem ich die Eigenschaften und das Verhalten des Kreosots gegen andere Körper auseinandergesetzt habe, leichter seyn, die Bereitung genauer auseinanderzusetzen, nach Ursache und Wirkung zu beleuchten, so weit diess nämlich der Grad der Einsicht, den wir in die empyreumatischen Substanzen nunmehr erreicht haben, zulässt, und die Vorsichtsmassregeln zu bezeichnen, welche dabei zu berücksichtigen sind, als wenn ich diess gleich von Anfange herein gethan hätte, noch ehe man den neuen Körper einigermassen kannte, wo viele Beziehungen nothwendig hätten unverständlich bleiben müssen.

Es ist nicht unumgänglich nothwendig, dass ich das Verfahren, je nachdem man dazu Holzessig oder Theer anwenden will, in zwei Abtheilungen zertrenne, man kann beide ohne grosse Schwierigkeiten unter einem Gesichtspuncte vereinen. Das Holzessigöl lässt nämlich wohl sich ohne Gefahr als eine Art von Theer betrachten, und es ist auch in der That nichts Anderes, als ein im Holzessig aufgelöster Theil des gemeinen Holztheers. Wenn man also die Bereitung des Kreosots aus allen Arten Theer im Allgemeinen abhandelt: so ist die aus

*) Vgl. S. 1 ff.

Holzessig in jenem Sinne schon darin mit eingeschlossen, bildet einen subordinirten Begriff, und erfordert nur die Vorangabe der Bereitung des Holzessigöles selbst.

Auf dieses will ich nun mit einigen Bemerkungen zurückkommen. Man treibt es, wie ich angab, mit verwittertem Glaubersalz aus dem Holzessige heraus. Nach *Gay-Lussac* löst das Wasser bei 34° C. die grösste Menge dieses Salzes auf, und hiernach sollte man vermuthen, dass diess wohl auch die Temperatur wäre, welche sich am zweckmässigsten hierzu eignete. Diess habe ich aber nicht gefunden, sondern erfahren, dass ich mit steigender Erwärmung des Holzessigs bis zu 70 bis 80° C. ungleich mehr Glaubersalz zur Auflösung zu bringen vermochte. — Nimmt man nicht eine hinlängliche Menge von Glaubersalz und steigert man nicht die Lösung bis aufs Aeusserste: so erfolgt die Oelaussonderung nicht gut; der Holzessig bleibt braun, oder doch gelb, und nur wenig Oel scheidet sich ab. Erst wenn die Sättigung seine Gränze erreicht, tritt reichlich Oel aus, hebt sich, und der Holzessig erscheint, nach gut vollendeter Arbeit, farblos, wie Wasser. Nach einigen Tagen aber nimmt er von selbst wieder etwas gelbe Farbe an. Diess ist jedoch nur von solchem Holzessige zu verstehen, welcher in Steingutgefässen bereitet und in Glasgefässen verdichtet worden ist, wie ich ihn zu diesen Arbeiten besonders bereiten liess; bei Verkohlung in metallenen Gefässen und Kühlapparaten, z. B. von Eisen, wie dieses im Grossen gewöhnlich der Fall zu seyn pflegt, wo er dann Eisensalze u. s. w. enthält, hat man natürlich unreine andere Erfolge zu erwarten. So wie dann die Mischung an Wärme merklich verliert, noch ehe sie erkaltet, schiessen schon die Glaubersalzkrystalle an; und hat man dann das Oel noch nicht abgeschöpft: so sinkt es unter und in die Krystalle hinein, so dass es dann schwierig wird, es zu erlangen. Man muss desshalb mit dem Abschöpfen während der grössten Wärme der Mischung nicht säumen. Die Glaubersalzkrystalle füllen bei der Erkaltung fast die ganze Flüssigkeit aus, und

bestehen aus diesem Salz in verschiedenen Hydratstufen. Man kann sie dann absondern, wieder verwittern lassen, und aufs Neue zu derselben Arbeit verwenden. Ich habe in Ermangelung hinreichender Mengen verwitterten Salzes die Oelaussonderung mir auch so erleichtert, dass ich zuerst wasserhaltiges Glaubersalz so lange in den heissen Holzessig eintrug, als er solches auflöste, und dann erst verwittertes zuschoss, als es nur dieses noch aufnahm, wobei aber immer fleissig umgeschüttelt werden musste; die Arbeit gelang auch auf diesem Wege ziemlich befriedigend. Die Vorsicht erfordert noch, dass man, wenn das Oel sich zu zeigen anfängt, die Gefässe nicht unnöthig offen lasse, weil das Oel flüchtig ist, und in der Hitze schnell viel verdunstet.

Das Holzessigöl enthält nun eine lästige Menge jener verschiedenen, vereint braun und moderähnlich erscheinenden Substanzen, welche dem Holzessige die Farbe geben; sie folgen bei dieser Scheidung sämmtlich dem Oele. Für sich sind sie nicht flüchtig; aber bei den Destillationen zeigen sie die Eigenschaft, dem Oele dann theilweis in die Vorlage zu folgen, wenn dieses noch mit flüchtigen Säuren, namentlich mit Essigsäure, verbunden ist. Daher kommt es denn, dass Holzessig für sich eben so wenig jemals durch Destillation farblos gewonnen werden kann, als die Theeröle, denen immer eine bedeutende Menge Essigsäure inwohnt; auch erklärt diess, warum alle Theeröl-Destillationen im Anfange blässere, später allmälig gefärbtere Destillate liefern. Da nämlich dabei immer Wasser, das im Theeröl aufgelöst sich befindet, mit im Spiel ist, so geht dieses, seiner grössern Flüchtigkeit halber, früher, ohne oder mit sehr wenig Essigsäure verbunden, über; so lange geht dann auch verhältnissmässig wenig Farbestoff mit. Später aber nimmt die Essigsäure durch den Wasserverlust an Concentration, und mit steigender Wärme ihr Uebergang an Menge zu; in Folge dessen geht sofort auch mehr Farbestoff mit, und die Destillate werden farbiger. — Dieses Gesetz findet in vielen Fällen bei der Bereitung des Kreosots nothwendige Berücksichtigung.

Wie nun das Holzessigöl einerseits an einer vorwaltenden Menge dieses Farbestoffes leidet, so ist es dagegen von Eupion ziemlich, und von Paraffin vielleicht ganz frei. Man thut nun gut, wenn man dasselbe, nachdem man das in der Ruhe herauskrystallisirende Glaubersalz entfernt hat, dem gemeinen Theere gleich setzt, und damit weiterhin ganz so, wie mit diesem, verfährt. Ich werde desshalb hierauf nicht mehr zurück kommen.

Der Theer besteht nun, so weit wir bis jetzt seine Zusammensetzung kennen, in der Regel hauptsächlich aus Wasser, Essigsäure, Blausäure, Fettsäure, Oelsäure, einigen moderartigen farbigen Stoffen, Ammoniak, Eupion, Paraffin, Kreosot, einer zu Sauerstoffabsorption vorzugsweise geneigten Substanz und einigen noch unbekannten Körpern; dazu kömmt nun bei Thiertheer und Steinkohlentheer noch Cholesterin, bisweilen auch Naphthalin, u. a. m. Die Liste derjenigen Stoffe aber, welche sich in kleinerer, oft unmerklicher Menge darin befinden, liesse sich weit ausspinnen. — Die Aufgabe ist nun, sie alle so zu entfernen, dass nur das Kreosot allein übrig bleibt, und wir wollen nun sehen, bis zu welchem Grade von Genauigkeit dieses durch die folgende Behandlung gelingt.

Eine einfache Destillation erleichtert vorerst den meisten Theer gleich von beiläufig 55 Percent seiner Masse; in der Retorte bleiben nämlich an 40 p. C. Schusterpech, und gegen 15 p. C. erscheinen in der Vorlage wässerige Flüssigkeiten. Schusterpech ist solches, welches, wenn man es, heiss, flüssig aus der Retorte schöpft, und dann in Wasser von sommerlicher mittlerer Lufttemperatur bringt, schnell so erstarret, dass es spröde zerbröckelt werden kann, in der warmen Haud aber wieder so weit erweicht, dass es sich kneten, und in lange Fäden ausziehen lässt, ohne anzukleben. Hält man bei diesem Puncte die Destillation ein, so bleibt im Rückstande vorerst Alles, was für sich, oder mit anderen Stoffen, nicht flüchtig ist: bei weitem der grösste Theil der farbigen Substanzen, der grösste Theil des Paraffins, (des Cho-

lesterins, Naphthalins,) ein Antheil Essigsäure u. a. m.; in der Vorlage aber trennt sich eine gute Menge wässeriger Flüssigkeit, die beim Pflanzentheere sauer ist, und viel Essigsäure entfernt, beim Thiertheer und Steinkohlentheer aber alkalisch, und viel Ammoniaksalz wegschafft. Es ist für sich einleuchtend, dass die erste Destillation durchaus nicht bis zur Trockene geführt werden darf, weil nicht blos die schwerer flüchtigen Gemengtheile, wie Paraffin, alle herübergeführt, sondern auch neue Verkohlung des Rückstands eintreten würde, deren er nichtsdestoweniger vollständig fähig ist, ob er gleich selbst das Product einer Verkohlung ausmacht.

Mit dieser vorläufigen Destillation ist man jedoch nur vorerst aus dem Gröbsten, und hat ungefähr 45 p. C. Theeröl. Auf einen ungleich kleinern Theil wird man reducirt, wenn man gleich bei dieser Arbeit die Destillation bebricht, indem man immer von Zeit zu Zeit die Vorlage wechselt, und dann das ganze Destillat in zwei Hälften bringt, wovon die eine auf Wasser schwimmend, die andere darin untersinkend sich zeigt. Jede Hälfte destillirt man noch einmal für sich besonders, und theilt das Destillat wieder in zwei Hälften, wovon man die sämmtlichen schwimmenden und die sämmtlichen untersinkenden jedesmal wieder vereinigen kann. Hat man Ueberfluss an Theer, wie ich hier bei den grossen *Salm*'schen Kohlöfen: so giebt man sich so viel Mühe nicht; wenn aber der Theer nicht so zu Gebote steht, besonders wenn man etwa mit Thiertheer oder sonst einer seltenen Gattung Theer, z. B. Bernsteintheer u. dgl., arbeitet, dann ist zu empfehlen, diese Destillationen, und das Vor- und Rückwärtsschieben ihrer Ergebnisse, so lange fortzusetzen, bis dieselben bei der Destillation einerseits bis ans Ende nichts als Schwimmendes, und anderseits gleich vom Anfange her nichts als Untersinkendes liefern. In das Schwimmende ist der vorzugsweise leichte Stoff des Theeres zusammengedrängt, das Eupion, in dem Untersinkenden dagegen, der mehr schwere in die Enge getrieben, das Kreosot. Beide jedoch sind gegenseitig keineswegs frei von einander, und

das Schwimmende besteht ebenso aus kreosothaltigem Eupion, wie das Untersinkende aus eupionhaltigem Kreosot, und zwar jedesmal in ziemlich beträchtlichen Antheilen. Hat man auf diese Weise die Theilung zu Stande gebracht, und die dabei sich ergebenden wasserflüssigen Producte entfernt, so hat man nach und nach nichts weiter als 20 bis 25 p. C. schweres Oel behalten, das dem Hauptbestandtheile nach aus Kreosot besteht, übrigens aber noch vollkommen unrein und gelb ist.

Die Trennung von Säuren und von Alkalien erfordert, da das Kreosot ein indifferenter Körper ist, nicht viel Scharfsinn, desto mehr aber Fleiss und Geduld, von welcher letztern überhaupt die Beschäftigung mit empyreumatischen Substanzen einen guten Vorrath nöthig macht. Mischung mit kohlensaurem Kali, so lange beim Umschütteln noch Aufbrausen sichtbar wird, scheidet die Essigsäure und andere freie Säuren, welche stärker sind als Kohlensäure, als Salzlauge so weit aus, dass das Oel, wenn man eine kleine Probe davon mit Wasser zerschüttelt, nicht mehr auf Lackmus reagirt. Mischung mit verdünnter Phosphorsäure dient, um das Ammon nicht blos zu binden, sondern auch aus seinen Verbindungen mit schwächeren Säuren auszutreiben. Es ist nicht zu verkennen, dass die Methode, ölige Flüssigkeiten durch Waschen mit wässerigen zu zersetzen, mangelhaft ist, und öfters ganz unvollständige Ergebnisse liefern muss. Man muss daher suchen, die Waschungen nicht blos durch anhaltendes Schütteln nachdrücklich zu unterstützen, und durch mehrmaliges Wiederholen zu vervollständigen, sondern man muss insbesondere noch darauf Bedacht nehmen, dass die Reagentien nicht destillirbar und von solcher Beschaffenheit sind, damit das, was durch das Auswaschen nicht entfernt werden kann, durch Bindung bei den darauf folgenden Destillationen im Rückstande festgehalten werden könne. Dazu eignet sich einerseits das Kali, wenn man nicht bis zu Trockene abdestillirt, und anderseits die Phosphorsäure, wenn man für einen solchen Ueberschuss sorgt, dass das Ammon-

salz kein neutrales, sondern ein saures werde. Es bleibt nothwendig, etwas essigsaures Kali einerseits und anderseits etwas phosphorsaures Ammon im Kreosot zurück. Mehrere Waschungen mit Wasser werden diese Salze wohl auf eine unmerkliche Wenigkeit herabbringen, absolut aber nicht entfernen. Die Verunreinigung kann also nur durch Destillation gehoben werden.

Diese leitet man denn nun so ein, dass man dadurch nicht blos diesen, sondern zugleich damit auch noch einen andern Zweck erreicht, nämlich den der Befreiung des Kreosots von Paraffin. Man gelangt am Besten hierzu durch Destillation über Wasser, eine lange dauernde, ermüdende Arbeit, bei welcher ich Wochen und Monate verlor, da das Oel bei der Wassersiedehitze keine starke Tension zeigt, die aber unumgänglich ist, und die dann noch die weitere gute Folge hat, dass sie das Kreosot zur Trennung vom Eupion disponirt, dem es zuvor ziemlich hartnäckig anhängt, aller Wahrscheinlichkeit nach durch Vermittelung des Paraffins. Das Wasser erwärmt man erst ziemlich stark, und schüttelt es dann lange und nachdrücklich mit dem Oele durcheinander. Dann treibt man die Destillation so weit, bis man bemerkt, dass der ölige Rückstand in dem in der Retorte befindlichen Wasser in dicklichen Klumpen herumgeworfen wird, und in die Vorlage, im Verhältnisse gegen früher, nur wenig Kreosot noch mit dem Wasser übergeht. Dann ist er vorwaltend paraffinhaltig. Zu Erzielung einer höchsten Reinheit ist es nothwendig, dass diese Wasserdestillation zweimal vollbracht werde, und die Vorsicht erheischt, sie immer lieber zu früh als zu spät abzubrechen. Das Paraffin ist bei Wassersiedehitze für sich zwar nicht flüchtig, aber vielfache Erfahrung hat mich belehrt, dass es von anderen Oelen doch in nicht ganz gleichgültiger Menge mit überführt wird, und sich manchmal im Kreosot noch vorfindet, wenn man sich dessen nicht mehr versieht.

Bei dieser nämlichen Arbeit bleibt dann auch Cholesterin und Naphthalin meist zurück, wenn es in Complication war.

Das essigsaure Kali in concentrirtem Zustande wird zwar vom reinen Kreosot zerlegt, welches sich einerseits das Kali, anderseits die Säure aneignet, und diese dann bei der Destillation mit überführt. Auch ist die Neigung der essigsauren Salze, in der Hitze Säure fahren zu lassen, bekannt genug. Diess geschieht jedoch bei Gegenwart einer zureichenden Menge Wassers nicht, welches, theils durch Verwandtschaft zum Salze, theils durch Verdünnung, dieser Einwirkung des Kreosots sich in den Weg stellt. Phosphorsaures Ammoniak lässt in der Hitze Ammoniak fahren, und bleibt als saures phosphorsaures Salz zurück. Es muss also nicht blos Säure im Ueberschusse vorhanden seyn, sondern es muss auch, sowohl dieses, als des eben erwähnten Umstandes wegen, beständig dafür gesorgt seyn, dass in der Retorte bei der zweiten Destillation stets genugsames Wasser zugegen sey. Da aber das Wasser Kreosot auflöst, und man bei Anwendung so vielen Wassers auch viel Kreosot verlöre: so erfordert die Sparsamkeit, dass man das in der Vorlage erschienene Wasser, mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln gegen das Zerspringen der Retorten, nämlich durch vorheriges Erhitzen u. s. w., in diese immer wieder zurückgiesse. — Wem Phosphorsäure zu theuer scheint, der kann sich allenfalls auch zu den ersten Auswaschungen der Salzsäure bedienen, und zuletzt erst Phosphorsäure anwenden; ich würde letztere, als die fixere, Vorsichts halber immer vorziehen, wo es auf eine grössere Genauigkeit ankommt, und erstere nur da wählen, wo nicht die äusserste chemische Reinheit gerade Bedingung ist. Denn alle flüchtigen Säuren sind sehr geneigt, mit dem Kreosot in die Vorlagen überzuwandern, und die Salze davon eben so willig, sich in der Siedehitze vom Kreosot zerlegen zu lassen.

Es darf inzwischen nicht übersehen werden, dass schwächere Säuren, wie Blausäure, einerseits vom kohlensauren Kali nicht weggenommen werden konnten, anderseits, dass diejenigen Ammonsalze, welche durch Phosphorsäure zerlegt wurden, neuerdings solche Säuren an *das Oel abtraten.* Diess ist namentlich beim Thiertheer

und Steinkohlentheere der Fall. Für diese ist eine nochmalige Behandlung mit Kali unumgänglich; bei Holztheer kann diese übergangen werden, und die sehr geringe Menge solcher Säuren wird theils vom Wasser absorbirt, theils durch die später folgende Behandlung mit Aetzkali entfernt.

Das Kreosot ist nun ziemlich bei der Farblosigkeit angelangt, wird jedoch am Lichte, selbst in verschlossenen Gefässen, bald gelb und braun, vermöge eines Sauerstoff gierig ergreifenden Princips, welches demselben beigemischt ist. Ausserdem enthält es noch Eupion und Wasser. Man sollte glauben, dass man bei seiner Flüchtigkeit das erstere durch bloses Verdampfen verjagen könnte. Diess ist aber ganz und gar nicht thunlich; es hängt vielmehr so fest mit dem Kreosot zusammen, dass ohne Vermittelung dritter Körper keine Trennung möglich ist. Zur Befreiung vom Eupion ist nun eine nicht zu starke Aetzkalilauge sehr geeignet. Sie löst das Kreosot mit Leichtigkeit auf, und scheidet das Eupion aus. Dazu darf sie aber nicht zu concentrirt seyn, sonst geht das Eupion in die Verbindung mit ein; und ist die Lauge zu schwach, so ist deren eine unverhältnissmässig grosse Menge nöthig, die Auflösung kalt zu Stande zu bringen. Ich habe Laugen von 1,12 specifischen Gewichts am brauchbarsten gefunden. Die Mischung wird Anfangs milchig; nach einiger Ruhe erhebt sich eine Oeldecke darüber und sie klärt sich wieder. Man nimmt diese ab; und da sie wiederum nicht reines Eupion, sondern kreosothaltiges ist, was man am Geschmack erkennt: so wäscht man es mit frischer Aetzkalilauge, die noch eine gute Menge Kreosot auszieht, und das Eupion reiner und endlich so hinterlässt, dass es völlig geschmacklos bleibt. Die Waschlauge vereinigt man mit der Kreosotlauge. — In Fällen, wo man zu stark concentrirte Laugen anwandte, kann man sich von dem Eupiongehalte der Auflösung dadurch unterrichten, dass man ihr etwas Wasser zugiesst. Ist noch Eupion vorhanden, so trübt sie sich sogleich bei Verdünnung, Eupion wird frei und steigt auf; *im umgekehrten* Falle bleibt sie klar. Wird diese Prü-

fung vor der Destillation über Wasser etwa vorgenommen (z. B. mit einer Mischung, die man sich aus entsäuertem Theeröle geradezu mit concentrirter Aetzkalilauge gemacht hatte): so scheidet sich meist ein grosser Theil Eupion aus; nimmt man aber hierauf die Wasserdestillation vor, und reagirt nachher wieder mittelst Kalilauge auf Eupion: so tritt von diesem abermals ein Antheil aus, der noch zurückgehalten war, den jedoch das zu geringe specifische Gewicht des Oeles schon verrathen hatte. Je reiner das Kreosot von Paraffin früher geworden, desto vollständiger treibt die Kalilauge das Eupion dann aus.

Die zweite Wirkung der Aetzkalilauge äussert sich auf das unbekannte äusserst oxydable Princip des Theers, dessen Abscheidung eben dadurch unsicher und mühsam wird, dass man es noch nicht kennt, und es folglich nur ertappen muss. Es scheint vorzüglich das Kreosot schwerer zu machen, indem es mit demselben bis 1,08 wiegt. Da es sowohl in die sauren, als alkalischen Verbindungen mit eingeht, den Destillationen folgt, an Salze sich hängt, im Wasser, Weingeist und Aether löslich ist, und den Oelen hartnäckig anhängt, so ist seine Abscheidung aus Mangel an Reagentien eine der schwierigsten Aufgaben bei Behandlung der empyreumatischen Stoffe. Ich habe das Mittel zu seiner Entfernung aus seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff und der bei der Verbindung damit vorgehenden Zersetzung entnommen. Die Neigung des Kreosots, sich durch Licht und Luft zu bräunen, kömmt ganz besonders auf Rechnung dieses Principes, welches dabei in Wasser und Moder zu zerfallen scheint. Die Aetzkalilauge ist nun bekanntlich ganz besonders geeignet, die Oxydation solcher Körper durch disponirende Verwandtschaft zu befördern, und indem ich diesem durch Erwärmung an der Luft bis zum Aufwallen entgegen komme, erhalte ich schnell eine von der Farblosigkeit bis zum Schwarzbraunen herabgesunkene Kreosotlauge, deren Färbung durch neue Bildung einer ansehnlichen Menge jenes braunen moderartigen Farbestoffes bewirkt wurde, welcher ursprünglich so reichlich im rohen Theer enthalten ist. Er lässt sich,

wie jener, durch blose säurefreie Destillation abscheiden. Zu dem Ende zersetzt man die braune Mischung mit Schwefelsäure, am Besten mit verdünnter, die man in solchem Ueberschusse zusetzt, dass sich nicht ein Doppelsalz von neutralem schwefelsauren Kali und Kreosotkali bilden kann, (welches in braunen perlmutterglänzenden Blättern erscheint), sondern dass das Kali alles in ein saures schwefelsaures Salz verwandelt wird. Die Salzlauge wird helle, lässt viel schwefelsaures Kali fallen, Oel und Farbestoff vereinen sich, schwimmen auf, lassen sich abschöpfen, und werden nun für sich behutsam destillirt. Gut thut man, das Oel noch zuvor mit Wasser zu waschen, und es vom Salzgehalte möglichst zu befreien, der ihm noch anhängen bleibt, dann es lange genug ruhen zu lassen, um alles Wasser möglichst davon abzusondern. Denn aller Vorsicht ungeachtet erfolgt nun bei der Destillation anfänglich ein gewaltiges Stossen und Poltern, gegen welches ich in diesem Falle kein Hülfsmittel weiss. Es entsteht durch die Gegenwart von Wasser im Kreosot, das an 10 Percent beträgt, und seiner geringern Siedhitze unerachtet bei 100° C. noch lange nicht alles entweicht, sondern zum Theile bei höherer Hitze erst sich frei macht, dann an den kühleren Seitenwänden der Retorte hinunterläuft, in das Kreosot eindringt, und in diesem, das noch nicht siedet, sondern ruht, Eruptionen von plötzlichen Wasserdampfentwickelungen hervorbringt, welche bisweilen die Vorlagen hinwegschleudern und die Gefässe zu zertrümmern drohen. Alle bekannten Mittel dagegen fand ich fruchtlos, und machte ich die Retortewände heiss, so war ich noch schlimmer daran, indem dann sogleich Bräunung und neue Verkohlung an denselben eintrat. So blieb mir kein anderes Mittel übrig, als mich grosser gläserner Retorten von 20 Liter Inhalt zu bedienen, die Hitze äusserst behutsam zu leiten, und obwohl der Ofen von den Stössen erzitterte und ich die Retorte im Sande festhalten liess, so hatte ich doch das Glück, dass mir unter so vielen Dutzenden von Destillationen nicht ein einziges Mal eine Retorte zu Grunde ging. Dieses *fatale Stossen* hört aber gänzlich auf, sobald das

Wasser ausgetrieben ist, und nun Kreosot allein übergeht Man kann dann die Hitze steigern, und so langsam es während der Dauer des Stossens vorwärts ging, so rasch fördert sich nun die Arbeit; das Kreosot siedet ruhig in kleinen reichlichen Bläschen und geht sehr willig und schnell über, farblos und klar, bis an die Gränzen der Auftrocknung des Rückstandes, wo man dann die Arbeit vor Eintritt derselben unterbricht.

Man sollte glauben, dass eine einmalige Ausführung dieser Verrichtung genügen könnte, das oxydable Princip zu zersetzen und zu entfernen, woferne man nur die Berührung mit der Luft zureichend vervielfältigte. So glücklich war ich jedoch niemals, sondern immer ergab sich ein Destillat, das, mit Aetzkalilauge gemischt und geprüft, aufs Neue an der Luft sich bräunte, obgleich bedeutend weniger, als das erste Mal. Ich war daher immer genöthigt, das Verfahren zu wiederholen, und diess nicht blos ein Mal, sondern öfters 2, 3 bis 4 Mal. Man wird künftig Vortheile finden, welche dieses abkürzen; einstweilen musste ich mich diesen Mühseligkeiten geduldig unterziehen, bis ich das Oel so frei von dem leicht oxydablen Princip erhielt, dass es mit Aetzkalilauge von 1,12 vorerst unverändert blieb, mit Zuziehung von Wärme aber zunächst nur so weit sich röthete, wie es das Kreosot für sich allein in diesem Falle zu thun pflegt. Nun war die Spur dieser verborgenen Substanz und damit ihr Daseyn für verschwunden zu nehmen. Der Lauf der ganzen Untersuchung des Kreosots, sein Verhalten zum Quecksilberoxyd und seine constante Röthung bei eigener Zersetzung durch Oxydation, so wie seine Veränderungen im Contacte mit Salpetersäure und Schwefelsäure, beweisen auch genügend, dass ein fremdartiger, oxydablerer Körper als das Kreosot selbst in demselben nicht mehr vorhanden ist, und die obige Behandlungsweise zu seiner völligen Abscheidung hinreicht. Die nähere Kenntniss der Eigenschaften desselben, mit deren Ermittlung ich jetzt beschäftigt bin, wird dieses einst bestätigen.

Ist das Kreosot hiervon nun wirklich frei, so färbt es

an der Luft so leicht sich nicht wieder; findet man aber, dass es, unter Korkstöpsel, nach einem oder wenigen Tagen schon einen Farbenstich ins Gelbliche annimmt, so ist es noch nicht ganz frei davon. Zieht sich der Farbenstich ins Rosenrothe, so ist gewöhnlich etwas Ammon noch im Hinterhalt, auf welches ich die mistrauischeste Vorsicht nicht genug empfehlen kann, da es, wo es in Oelen vorhanden, unglaublich hartnäckig anhängt.

Ein längeres Sieden der kreosothaltigen Kalilauge an der Luft, um die beabsichtigte Oxydation zu vervollständigen, habe ich nicht vortheilhaft gefunden, indem die gewünschte Vollständigkeit einerseits niemals genügend dadurch erreicht wurde, anderseits beim Sieden Kreosot mit dem Wasserdampf entweicht, und folglich viel Verlust stattfindet, der um so grösser wird, je weniger Kalilauge im Ueberschusse vorhanden ist.

Als Reagens gegen dieses leicht oxydable Princip, und um mich von den letzten Spuren seiner Gegenwart oder Abwesenheit zu überzeugen, habe ich mich des schwefelsauren Eisenoxydes bedient. Das erwähnte Princip nämlich findet sich nicht blos im Kreosot, sondern auch in dem bei der Destillation mit übergehenden wenigen Wasser. Prüft man dieses mit einem Tropfen von dem Eisensalze, so giebt dieser, so lange das Princip vorhanden ist, einen schwärzlichen, ist es sparsam da, einen schwarzbraunen Niederschlag; ist es abwesend, so erfolgt nur noch der gewöhnliche, den das Kreosotwasser allein bewirkt, ein rothbrauner.

Bei allen Destillationen bis hierher ist es nothwendig, dass man die Retorten nur halb so weit ins Sandbad setzt, als die Flüssigkeit reicht, um dem Anbrennen der Dämpfe oder aufspritzenden Blasen an den Wänden so viel als möglich vorzubeugen. Die Kreosotdämpfe haben aber die Eigenschaft, sich sehr leicht wieder anzulegen, und bedürfen, sobald ihr Wassergehalt verdampft ist, keiner Abkühlung der Vorlage; sie verdichten sich schon im Retortehalse. Allein eben darum laufen sie auch an den Wänden des Retortebauches so-

gleich wieder hinab, ohne in den Hals zu steigen, wenn man jenen nicht sorgfältig gegen Verkühlung durch Umwicklungen schützt.

Nun pflege ich, Vorsichts halber, in dem Kreosot noch ein Wenig concentrirter Aetzkalilauge aufzulösen, und zwar nur so viel, dass die Mischung das Curcumapapier eben bräunt, und destillire für sich über einer Weingeistlampe ab, um nur den untersten Bodenfleck der Retorte zu erhitzen. Uebrigens umwickle ich sie mit Tuch, damit die Wärme in ihren oberen Theilen zusammengehalten werde. Dadurch wird jeder zufällig mögliche kleine Säuregehalt, der von der Zersetzung der Ammonsalze herrühren könnte, zurückgehalten, und jedem geringen Aufluge von Bräunung an den Retortewänden, wozu bei der hohen Siedhitze stets grosse Neigung vorhanden ist, durchaus vorgebeugt. Das Kreosot erscheint nun, bis auf einen Wassergehalt, in der Vorlage rein, wenn behutsam nicht bis zur Trockne abdestillirt, sondern dann aufgehört wird, sobald der Rest in der Retorte anfängt stark farbig zu werden; wenn gleich die Uebergänge noch farblos erscheinen, so färben sie sich dann doch einige Stunden später von selbst, man muss sie daher abgesondert halten.

Um endlich auch jenen Wassergehalt abzuscheiden, der weder durch salzsauren Kalk, noch durch die Luftpumpe mit Schwefelsäure sich füglich entfernen lässt, nimmt man eine nochmalige Rectification für sich, ebenfalls über der Weingeistlampe, vor und wechselt die Vorlage dann, wenn nicht nur kein Wasser übergeht, sondern auch der Retortehals keine Spur von Wasseraugen mehr zeigt, vielmehr ganz von der öligen Flüssigkeit des Kreosots abgespült ist, die ihn dann gleichförmig innen auskleidet. Das nun übergehende Kreosot zeigt ein, durch den ganzen weitern Verlauf der Destillation fortgehend sich gleichbleibendes, Eigengewicht von 1,037, und wenn man eine nochmalige Destillation damit vornimmt, beim Beginne derselben keine Spur mehr, weder von dem bekannten Stossen in der Retorte, noch

auch nur von einem wasserfeuchten Beschlag im Hals und in der Vorlage, viel weniger eine Spur freien Wassers. Der Kürze halber kann man diese letzte Rectification mit der vorletzten Destillation über etwas Kali vereinigen; ich kann es aber nicht empfehlen, aus leicht einzusehenden Gründen, wenn es sich um absolute chemische Reinheit handelt; für minder delicaten Gebrauch mag es hingehen.

Von der ganzen Arbeit behält man am Ende nur wenige Percent reines Oel übrig, was nicht auffallen kann, wenn man erwägt, wie viel man überall durch Destillationen verliert, die niemals zur Trockne geführt werden dürfen, wie viel im ausgeschiedenen Eupion, in den Wasserlösungen, in den Salzlaugen und in den zahlreichen Gefässen hängen bleibt, durch welche es wandern muss.

Das Kreosot tritt endlich aus diesen Operationen als eine völlig farblose, äusserst klare und prachtvoll irisirende Flüssigkeit hervor, die nur sehr schwache Neigung hat, von der Luft afficirt zu werden. Ich besitze ein Fläschchen voll, das jetzt sechs Monate lang mit einem Korkstöpsel verwahrt steht, und noch unverändert ist.

Es ist kein Zweifel, und ich sehe es mit Zuversicht voraus, man wird bald Mittel finden, auf kürzerm und leichterm Wege zur Bereitung reinen Kreosots zu gelangen; namentlich halte ich die Kalkverbindung desselben für vielversprechend. Meinestheils erlauben mir Geschäfte nicht, den Gegenstand nach seinen verschiedenen Seiten weiter zu verfolgen; ich muss mich begnügen, sein Daseyn ausgemittelt zu haben, und bin gezwungen, das Weitere Anderen zu überlassen.

Will man fertiges Kreosot auf seine Reinheit prüfen, so kann ich folgende Reactionen empfehlen. — Auf *Eupion*: Man löst es in concentrirter Kalilauge und verdünnt die Mischung mit Wasser, die nun nicht trübe werden darf; stark Eupion haltiges Kreosot wirkt auch wenig bis gar nicht mehr auf die Haut. Auf das *leicht oxydable Princip*: Man lässt es einen Tag an der Luft stehen, wo-

bei es sich nicht färben darf; oder besser, man bereitet daraus gesättigtes Kreosotwasser, indem man es mit Wasser stark durch einander schüttelt, und reagirt auf jenes mit einem Tropfen schwefelsauren Eisenoxydes, das nur rothbraun, nicht schwarzbraun gefällt werden darf; oder endlich, man mischt Kreosot mit einer zwei- bis dreifachen Menge starker Aetzkalilauge an der Luft, und rührt gut durch einander, wo gar keine, oder doch nur bei sehr starker Lauge, eine geringe röthliche Farbenentwickelung sichtbar werden darf. Auf *Ammoniak*: Man macht gesättigtes Kresotwasser, und lässt Bleizuckerlösung hinein tropfen, die nicht getrübt werden darf; ist Ammon zugegen, so fällt ein weisser schmieriger Niederschlag zu Boden, der sich in Weingeist auflösen lässt. Auf *Wasser*: Man nimmt einige Tropfen in ein unten geschlossenes Glasröhrchen, und erwärmt über einem Lichte bis über 100° C.; es darf sich kein Wasserdampf im Laufe der Röhre über dem Kreosot anlegen. Auf *Essigsäure*: Kreosotwasser darf nicht auf Lackmus wirken.

Mit Uebergehung der mancherlei unumgänglichen Einzelheiten und Vorsichtsmassregeln lässt sich das Bereitungsverfahren des Kreosots aus Holztheer auf folgende Momente zusammendrängen: Rohdestillation des Theers; Entsäuerung durch kohlensaures Kali; Auswaschen mit Phosphorsäure; Destillation mit phosphorsaurem Wasser; Destillation mit kalihaltigem Wasser; Auflösung in Aetzkalilauge von 1,12; Abscheidung des dabei frei werdenden Eupions; Digestion der Lösung an der Luft; Herstellung des Oeles durch Schwefelsäure und Destillation für sich; Wiederholung der letzteren Proceduren zwei bis dreimal; Destillation mit wenig Kali; Verdampfung des Wassergehaltes; sämmtliche Destillationen niemals bis zur Trockene getrieben.

Blansko, im December 1832.

2. *Vorläufige Notiz über das Schwefelweinöl*,

vom

Professor *Zeise* in Copenhagen*).

Ich beschäftige mich in diesen Tagen mit der Analyse einer, wie ich glaube, bemerkenswerthen Schwefelverbindung, welche ich bei einer Untersuchung über das Verhalten des schweren Weinöls (des schwefelsauren Weinöls) zu verschiedenen Haloïden und Salzen erhalten habe. In der That, wenn eine weingeistige oder wässerige Auflösung von gesättigtem Schwefelkalium mit schwerem Weinöle geschüttelt wird: so bildet sich, ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoff, schwefelweinsaures Kali und eine Schwefelverbindung von einem sehr starken Geruche nach Knoblauch, während sich zugleich eine gewisse Menge von Schwefel ausscheidet. Ich nenne vorläufig diese Schwefelverbindung *Schwefelweinöl*. Hat man eine geistige Auflösung angewandt, so scheidet sich der grösste Theil des gebildeten Salzes, nebst einem grossen Theile des freigewordenen Schwefels, aus, während das Schwefelweinöl in der Auflösung bleibt. Wird darauf die filtrirte Flüssigkeit destillirt: so bleibt ein Theil des Schwefelweinöls, nebst schwefelweinsaurem Kali, zurück, während ein Theil des Oeles mit dem Weingeist übergeht; jenes Oel lässt sich durch Wasser, dieses durch Aether abscheiden. War es eine wässerige Auflösung: so sammelt sich zwar nach einiger Zeit ein grosser Theil des Oeles, nebst Schwefel, an dem Boden des Gefässes. Um aber das Oel gehörig ausgeschieden zu erhalten, muss man die ganze Flüssigkeit einer Destillation unterwerfen, und darnach das übergegangene Oel noch einmal rectificiren. — Bei einigen Versuchen, ob nicht auch Lösungen schwefelweinsaurer Salze, mit gesättigtem Schwefelkalium destillirt, das nämliche Oel gäben, habe ich so eben gefunden, dass sowohl das Kali-, als das Kalk-Salz ein Oel in grosser Menge liefert, das wenigstens alle äusseren Eigenschaften mit demselben gemein hat.

*) Aus einem Brief an den Herausgeber d. d. den 21. Jan. 1833.

Das Schwefelweinöl ist schwerer als Wasser, durchsichtig, fast ohne Farbe, löst sich leicht in Weingeist von 0,803, wie auch in Aether; Kalium wirkt wenig oder gar nicht darauf bei gewöhnlicher Temperatur, durch starke Erhitzung bildet sich aber Schwefelkalium in Menge. Eine geistige Auflösung von Bleizucker giebt mit einer geistigen Auflösung des Oeles durchaus keine Veränderung. Eine wässerige Kaliauflösung wirkt nur schwierig auf das Oel. Mit einer Auflösung von Kali und Weingeist von 0,81 ist auch die Wirkung sehr langsam. Ist aber die geistige Auflösung mit einer gewissen Menge Wasser verdünnt, so bildet sich in wohl verschlossenen Gefässen innerhalb 18 bis 24 Stunden unterschwefeligsaures Kali in grosser Menge. Höchst wahrscheinlich ist dieses, in mehreren Rücksichten knoblauchartige, Oel eine Verbindung von Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoff. — Das von *Döbereiner* angezeigte *Analogon vom Oleum Assae foetidae* habe ich nicht durch das von ihm angegebene Verfahren darstellen können.

---

3. *Verhalten der Ameisensäure zu einigen Metalloxyden und Hyperoxyden*,

von

Fr. Göbel *).

Dorpat, den 6. Januar a. St. 1833.

Nach der Bekanntmachung des Verhaltens der Ameisensäure zu den Quecksilberoxyden u. s. w. im 5ten Bde. Ihres Jahrbuches von 1832, habe ich meine Forschungen über das Verhalten dieser merkwürdigen Säure zu verschiedenen anderen Metalloxyden und zu den Hyperoxyden fortgesetzt, und bin dadurch zu Resultaten gelangt, welche für die analytische Chemie nicht uninteressant zu seyn scheinen.

Da dieselben in einer Abhandlung für die Memoiren der Akademie zu St. Petersburg eben gedruckt werden, so erlaube ich mir, Ihnen für Ihr Jahrbuch die Hauptresultate mitzutheilen.

*) *Aus einem Brief* an den Herausgeber.

f) Gold-, Platin- und Palladiumauflösungen werden *durch freie Ameisensäure*, auch bei anhaltendem Sieden der Flüssigkeit, *nicht zersetzt*. Die Ameisensäure verflüchtigt sich allmälig, ohne die geringste Spur von Metall abzuscheiden.

Durch ameisensaures Natron erfolgt jedoch vollkommene Abscheidung der genannten Metalle, theils in metallisch glänzenden Blättchen und Flitterchen, theils in Pulverform. Aus der Platinlösung wird durch dieses Salz eine bedeutende Menge Platinmohr abgesondert, der eben so zündend auf den Alkohol einwirkt, als der nach *Liebig's* und *Döbereiner's* Methode dargestellte. Für Platin ist das ameisensaure Natron ein viel empfindlicheres Reagens als die Kali- und Salmiaklösungen, und es lässt sich überhaupt das ameisensaure Natron mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung der genannten Metalle anwenden, welche, wie schon erwähnt, durch dieses Salz vollständig aus ihren Auflösungen abgeschieden werden.

Salpetersaure Silber- und Quecksilber-Auflösungen werden von *freier Ameisensäure* zersetzt; rascher jedoch ebenfalls von den ameisensauren Alkalien. Die Letzteren, und insbesondere das ameisensaure Natron, können mit Vortheil zur Scheidung der edlen Metalle, wenn sie mit unedlen zugleich in Flüssigkeiten vorkommen, gebraucht werden. Quecksilberchloridauflösung wird nur partiell zersetzt, und dabei Quecksilberchlorür abgeschieden.

2) Zur quantitativen Bestimmung irgendwo vorkommender, freier, mit anderen Säuren vermischter, oder an Basen gebundener Ameisensäure lässt sich mit Sicherheit und Leichtigkeit *das rothe Quecksilberoxyd* (nicht so Gold-, Silber-, Quecksilber- oder Platinlösungen) anwenden. — Die Quantität der Ameisensäure wird aus dem Kohlensäurevolumen bestimmt, welches beim Erhitzen einer ameisensäurehaltigen Flüssigkeit mit rothem Quecksilberoxyd auftritt, und in einem dazu schicklichen Apparate gesammelt und bestimmt werden muss.

Bei Bestimmung der an Basen gebundenen Ameisen-

säure muss man neben dem Quecksilberoxyde, zur Freimachung der Ameisensäure, Essigsäure hinzufügen.

3) Die Salze, welche die Ameisensäure mit den unedlen Metallen bildet, werden durchs Glühen in einer pyrochemischen Glasröhre über der Weingeistflamme dergestalt zersetzt, *dass die Metalloxyde dabei vollständig reducirt* werden. Es bleibt stets *ein reines Metall*, je nach der Schmelzbarkeit und dem eigenthümlichen Verhalten der Metalle, entweder als glänzendes Metallkorn, oder als poröse Masse, die oft noch die Gestalt des Salzkrystalles zeigt und unter dem Polirstahle Metallglanz annimmt, zurück.

Versuche habe ich bis jetzt ausgeführt mit ameisensaurem Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Bleioxyd, Nickeloxyd und Uranoxyd, Ceroxydul und Kobaltoxyd. Wenn man bei den strengflüssigen Metallen die Löthrohrflamme auf die Glasröhre einwirken lässt, so erscheinen sie durch die Glasröhre mit ihrem eigenthümlichen metallischen Glanze.

Es eignet sich dieses Verhalten der ameisensauren Metalloxyde zur leichten und bequemen Darstellung chemisch reiner Metalle, zur Trennung derselben von Erden und Alkalien u. s. w.

4) Die Ameisensäure ist ferner geschickt zur Bestimmung des Sauerstoffes der Hyperoxyde; zur Prüfung der Manganerze auf Manganoxyd und Hyperoxyd, zur Untersuchung der Mennige u. s. w.

Das technische Verfahren ist einfach und besteht in Folgendem:

Man erhitzt eine bestimmte Menge des Hyperoxydes mit Ameisensäure, oder (bei der Prüfung der Manganerze) mit Ameisensäure und gewässerter Schwefelsäure, in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Röhrenkölbchen bis zur aufhörenden Gasentwickelung; fängt die sich bildende Kohlensäure nebst der Luft des Kölbchens im hydrargyro-pneumatischen Apparat auf; misst das Gas, bestimmt, mit Berücksichtigung des Druckes, der Temperatur und Feuchtigkeit, durch Kali die

Kohlensäure, und dividirt das Kohlensäurevolumen mit der Zahl 2, wo der Quotient das Volumen des vom Hyperoxyd empfangenen Sauerstoffs ausdrückt, das man sodann auf Gewichtstheile berechnet. Das Manganhyperoxyd (MnO^2) wird hierbei zu Manganoxyd ($MnO^{1\frac{1}{2}}$) reducirt.

5) Reines Manganhyperoxyd im höchst feinzertheilten Zustand, als glänzend schwarzes Pulver, gewinnt man durch *vorsichtiges Erhitzen* des kohlensauren Manganoxyduls mit chlorsaurem Kali, nachheriges Auswaschen des Rückstandes u. s. w.

Eine an Bleihyperoxyd reiche, und desshalb zur Darstellung dieses Hyperoxydes sich eignende, obgleich missfarbige, Mennige gewinnt man in gleicher Weise. Das Bleioxyd verschaffte ich mir dazu aus dem salpetersauren Bleioxyde mittelst Kalilösung u. s. w.

Eine reine Mennige des Handels, von herrlich dunkelorangerother Farbe, erkannte ich als eine Verbindung von 3 $PbO + PbO^2$; ihr Hyperoxyd enthielt nämlich nahe an 1,75 p. C. Oxygen. Nach *Dumas's* neuesten Untersuchungen soll bekanntlich die Mennige des Handels als eine Verbindung von 2 $PbO + PbO^2$ zu betrachten seyn.

6) Aus dem Verhalten der Hyperoxyde zur Ameisensäure erklärt sich das Auftreten der grossen Menge von Kohlensäure bei ihrer Erzeugung aus Zucker, Amylon, Weinsäure u. s. w. mittelst Manganhyperoxydes und Schwefelsäure. Es wird nämlich vielleicht ein nicht unbedeutender Theil von eben gebildeter Ameisensäure durch die Reaction auf das Manganhyperoxyd wieder zersetzt und in Kohlensäure und Wasser verwandelt.

7) Die in den Annalen der Pharmacie*) von *Doebereiner* gegebene Vorschrift zur Erzeugung der Ameisensäure aus Zucker ist vortrefflich und leicht ausführbar. Die Ameisensäure ist jedoch *essigsäurehaltig*, wie eine Prüfung mit rothem Quecksilberoxyde zu erkennen giebt. Die Essigsäure lässt sich indess beseitigen, wenn man

*) B. III. S. 141 vgl. auch N. Jahrb. B. VI. S. 108.

anstatt der Kreide, wie *Doebereiner* vorschreibt, kohlensaures Bleioxyd zur Sättigung des sauren Destillats, unter Mitwirkung von Wärme, anwendet, und hierauf durch Krystallisation das schwerlösliche ameisensaure Bleioxyd von dem leichtlöslichen essigsauren trennt.

Durch vorsichtige Destillation des Ersteren mit zuvor mit ihrem gleichem Gewichte Wassers vermischter Schwefelsäure, gewinnt man sogleich eine reine, höchst concentrirte, stechendsauer riechende Ameisensäure.

Sollte die Ameisensäure ja noch etwas Schwefelsäure enthalten, so schüttelt man dieselbe bis zur aufhörenden Reaction auf Chlorbariumlösung, mit kleinen Quantitäten kohlensaurer Baria, und rectificirt das Filtrat unter Zusatz einer kleinen Menge Phosphorsäure.

8) Die ölartige Flüssigkeit welche man bei Gelegenheit der Darstellung der Ameisensäure aus Zucker erhält, lässt sich durchs Schütteln des Destillats mit Aether und nachherige Verdunstung gewinnen. Sie hat Aehnlichkeit mit einer ölartigen Flüssigkeit, die ich erhalten habe bei der Destillation von absolutem Alkohol über eine grosse Quantität von Aetzkali, mittelst des *Geiger*'schen Apparates zur Aetherdestillation; ich hatte aber bis jetzt noch nicht Zeit, dieselbe näher zu prüfen.

Dorpat d. 9. Jan. a. St. 1833.

In diesen Tagen habe ich folgende interessante Entdeckungen gemacht:

Ich habe gefunden, dass die aus dem *ameisensauren Cereroxydul* durchs Glühen in einer Glasröhre vor dem Löthrohr erhaltene stahlgraue, zusammengebackene Masse fast ganz aus Cerermetall, mit einer kleinen Beimengung von Cereroxydul, besteht. Sie liefert ein stahlgraues Pulver, welches beim starken Drücken hin und wieder Metallglanz zeigt. Es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure angegriffen; beide Säuren, (jede für sich) damit erhitzt, verdampfen und nehmen nur etwas Oxydul auf. Auflöslich ist es aber in Königswasser unter Mitwirkung von Wärme. Es wird hierbei in Ce-

rerchlorür verwandelt; denn Kali und Ammoniak fällen aus der Auflösung weisses *Ceroxydulhydrat.*

Das ameisensaure Cereroxydul ist ein sehr schwerlösliches strohgelbes Pulver. Mein dazu gebrauchtes Cereroxydul war ein chemisch reines, vollkommen eisenfreies Präparat.

Durch die Ameisensäure sind wir also in den Stand gesetzt, uns auf eine weniger umständliche und wohlfeilere Weise, als es bisher durch Wasserstoffgas geschah, die seltneren und sehr schwer reducirbaren Metalle zu verschaffen, und es lässt sich erwarten, da wir jetzt die Ameisensäure so wohlfeil im Grossen darzustellen vermögen, dass man bald auch die schwer reducirbaren Metalle in grösseren Massen mittelst derselben darstellen wird; dass man insbesondere das ameisensaure Natron und die Ameisensäure, welche jetzt in keiner Reagentiensammlung fehlen dürfen, im Grossen anwenden wird bei der Scheidung der unedlen Metalle von Gold, Silber, Platin u. s. w.

Das trockne ameisensaure Natron ist ein vortreffliches Reductionsmittel bei Löthrohrversuchen, wie ich heute ebenfalls entdeckt habe. Es ist dem kohlensauren Natron bei Weitem vorzuziehn, und wirkt auf eine wahrhaft überraschende Weise desoxydirend auf die Metalloxyde ein. Uranoxyd und Molybdänsäure werden grösstentheils durch dasselbe reducirt. Das Uran erscheint in kleinen, stark metallisch glänzenden Flittern. Der Glanz ist der des polirten Stahles. Die Molybdänsäure bildet, mit ameisensaurem Natron geglüht, eine leichtflüssige Masse, welche beim Aufweichen u. s. w. das Molybdän in stark glänzenden, silberweissen Schuppen zurücklässt. Seine Wirkung auf Kupfer-, Blei-, Zink-, Antimon-, Wismuth-, Kadmiumoxyd u. s. w. verdient blos wegen der Schnelligkeit, mit welcher die Reduction erfolgt, eine Erwähnung, da die Desoxydation dieser Metalloxyde auch schon durch kohlensaures Natron leicht bewirkt wird. So wie man die Reductionsflamme auf die aus dem Metalloxyd und dem ameisensauren Natron mittelst etwas

Wasser zu einer teigigen Masse geformte Mischung, auf Kohle gelegt, einwirken lässt, erfolgt auch sogleich die Zersetzung des ameisensauren Natrons. Das Kohlenoxyd der Ameisensäure brennt und steigert dadurch die Temperatur bedeutend, die Masse schmilzt, und so wie das Brennen aufgehört hat, ist auch in der Regel die Reduction erfolgt. Das Ganze währt nur einige Secunden, und bei mehreren leichtflüssigen Metallen zeigen sich, während des Flüssigwerdens der Masse, auf und in derselben, schon kleine glänzende Metallkügelchen.

Die geschmolzene Masse bringe ich in einen Agatmörser, übergiesse sie daselbst mit etwas Wasser, zerreibe dieselbe unter starkem Drücken mit dem Pistill, und schlämme die Kohlensplitter durch Wasser vorsichtig ab. Auf den Boden des Mörsers zeigen sich dann stets die reducirten Metalle, entweder in breitgedrückten Blättchen, oder als Flitterchen, oder in kleinen Körnern u. s. w. Sie lassen sich am besten beim Hin- und Herneigen des Mörsers, unter Wasser, wahrnehmen. Will man dieselben durch die Loupe betrachten, so muss man das Wasser abgiessen und den Mörser trocken werden lassen. Mir sind diese Versuche am besten gelungen bei Anwendung der 6- bis 10fachen Menge von ameisensaurem Natron gegen einen Theil des zu reducirenden Metalloxyds.

---

4. *Untersuchungen über die Elementarzusammensetzung mehrerer organischer Grundstoffe*,

von

J. Pelletier *).

In nachfolgender Abhandlung theilt Herr *Pelletier* das Ergebniss der Elementaranalyse mehrerer, von ihm früherhin entdeckter und ihren Eigenschaften nach beschriebener, organischer Grundstoffe mit. Einige vorausgeschickte Bemerkungen haben zum Zwecke, darzuthun, wie unerlässlich zur Vervollständigung der chemischen Geschichte eines

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LI. S. 182 u. ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

neuen organischen Grundstoffes die Elementaranalyse desselben sey, und wie erst dadurch dessen wirkliche Existenz ausser Zweifel gesetzt werden könne. Wir glauben diese Bemerkungen hier um so mehr übergehen zu können, als in dieser Hinsicht kaum eine Meinungsverschiedenheit obwalten dürfte.

Ueber die befolgte Analysirmethode bemerkte Herr *Pelletier*, dass er derselben fast in allen Fällen die Methode von *Gay-Lussac* zum Grunde gelegt, und sich der von diesem berühmten Chemiker erfundenen und beschriebenen Apparate bedient habe, jedoch mit einigen Modificationen, welche ihm der Gebrauch und die Erfahrung kennen gelehrt haben. Die analysirten Substanzen wurden im luftleeren Raume, je nach ihrer Beschaffenheit, bei 100 bis 200° getrocknet.

Aricin. *)

Mit dem Namen Aricin habe ich eine organische Salzbase belegt, zu deren Entdeckung ich im J. 1829, in Gemeinschaft mit Hrn. *Coriol*, durch einen eigenthümlichen Umstand gelangte. Zwei Kaufleute von Bordeaux waren in Bezug auf die Qualität einer aus Peru angekommenen Sendung von Chinarinde in Streit gerathen; die Rinde besass die Charaktere der gelben China, sollte aber dem Vorgeben nach, kein Chinin liefern. Ich wurde ersucht, die Analyse derselben zu unternehmen. Bei dieser Arbeit erhielt ich nun, anstatt Chinins oder Cinchonins, eine Salzbase von ganz eigenthümlichen Eigenschaften, welche ich, gemeinschaftlich mit Herrn *Coriol*, der damals an den chemischen Arbeiten in meinem Laboratorium Theil nahm, in einer, der Akademie der Medicin vorgelesenen, Denkschrift kennen lehrte.

Ich werde die Eigenschaften des Aricins nicht nochmals wiederholen, sondern sogleich zu dessen Elementaranalyse übergehen. Indess, da ich, als zu seinen Eigenschaften gehörig, auch erwähnt habe, dass es mit der Schwefelsäure eine Verbindung eingehe, welche, in der Wärme

*) Von *Arica* in Peru, identisch mit *Leverköhn's Cusconin* von *Cusco*, von wo die dasselbe enthaltenden Rinden herstammen sollen. D. H.

löslicher als in der Kälte, beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrt: so muss ich hinzufügen, dass um ein solches Resultat zu erhalten, die Flüssigkeit Lackmus nicht röthen darf; setzt man einen Ueberschuss von Säure zu, so entsteht eine andere schwefelsaure Verbindung, welche in abgeplatteten Nadeln krystallisirt; Cinchonin dagegen bildet mit der Schwefelsäure eine aus vollkommen neutralen Flüssigkeiten krystallisirende Verbindung.

Zur Analyse des Aricins übergehend, finden wir, dass diese Substanz folgende Zusammensetzung darbietet:

	Nach dem Versuche.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	71,00	20 MG.	70,93
Wasserstoff	7,00	24 „	6,95
Stickstoff	8,00	2 „	8,21
Sauerstoff	14,00	3 „	13,96

Vergleichen wir jetzt die Zusammensetzung des Aricins mit der des Cinchonins und Chinins, wobei wir die neuesten Analysen dieser Substanzen durch Herrn *Liebig* zum Grunde legen: so muss uns die Aehnlichkeit, welche zwischen diesen drei Körpern obwaltet, auffallen, und wir finden, dass sich ihre Zusammensetzung durch ein, mit 1, 2, 3 MG. Sauerstoff verbundenes, gemeinschaftliches Radical darstellen lässt. Dieses Radical würde seyn $C^{20}\ H^{24}\ N^{2}$, und wir hätten dann:

$$C^{20}\ H^{24}\ N^{2} + O = \text{Cinchonin}^{*)}$$
$$C^{20}\ H^{24}\ N^{2} + O^{2} = \text{Chinin}$$
$$C^{20}\ H^{24}\ N^{2} + O^{3} = \text{Aricin}$$

Cinchonin, Chinin und Aricin würden demnach drei verschiedene Oxydationsstufen derselben Substanz seyn, und diess würde erklären, warum zur Sättigung des Aricins mehr Säure erforderlich ist, als zur Sättigung des Chinins und Cinchonins; es würde ferner begreiflich machen, wie es möglich ist, dass in einer und derselben Pflanze zwei Salzbasen vorkommen können, was ich zuerst entdeckt und durch die Analyse der Chinarin-

*) Bemerkt muss jedoch werden, dass hier im Cinchonin 2 MG. Wasserstoff mehr angenommen sind, als der directe Versuch des Herrn *Liebig* ergeben hat.

den, welche gleichzeitig Chinin und Cinchonin enthalten, bewiesen habe*).

---

*) Es dürfte nicht unangemessen seyn, hier die Bemerkungen mitzutheilen, mit welchen *Berzelius* die Mittheilung der Resultate aus *Liebig's* Analysen in seinem Jahresberichte XI. S. 232 begleitet. Nachdem er diese Resultate in einer tabellarischen Form zusammengestellt hat, äussert er sich in Beziehung auf die Zusammensetzung des Chinins und Cinchonins folgendermassen:

„Vergleicht man in dieser Tabelle die Analysen vom Chinin nnd Cinchonin mit einander, so ist man von der grossen Aehnlichkeit in der Zusammensetzung ihres Radicals überrascht, indem das Cinchonin nur 2 Atome Wasserstoff weniger hält als das Chinin, und in dem berechneten Resultate sich ungefähr 0,86 p. C. Kohlenstoff zu viel und $\frac{1}{3}$ p. C. Wasserstoff zu wenig gegen die durch die Analyse gefundene Menge findet. Nimmt man an, diese Basen haben dasselbe Radical, aber in dem Cinchonin verbunden mit einem, und im Chinin mit zwei Atomen Sauerstoff, so wird die Anzahl der Wasserstoffatome im erstern, wie im letztern 24, und das berechnete Resultat für das Cinchonin nähert sich alsdann noch mehr dem gefundenen, nämlich 78,175 Kohlenstoff; 7,658 Wasserstoff; 9,053 Stickstoff und 5,114 Sauerstoff. — Die grosse Aehnlichkeit in den meisten Eigenschaften und Verhältnissen dieser Basen scheint diese Vermuthung zu rechtfertigen. Jedoch möchte zu erinnern seyn, dass die Analogie mit höheren Oxyden desselben Radicals in der unorganischen Natur hier insofern mangelt, als die Säure-Atome in Salzen unorganischer Basen sich mit den Sauerstoffatomen in der Base multipliciren. Hier dagegen bleibt das Verhältniss der Säure zum Radical, d. h. zum Stickstoff darin, unverändert, was wohl auch auf einen Ammoniakgehalt in der Base deuten könnte. Wollte man dagegen von der Formel für das Chinin 2 Atome Wasserstoff wegnehmen, so würde man erhalten: Kohlenstoff 74,8; Wasserstoff 6,7; Stickstoff 8,7 und Sauerstoff 9,8, was für den Wasserstoff die unwahrscheinliche Abweichung von 0,8 eines Procentes von der gefundenen Quantität ausmachen würde. Bemerkenswerth ist es auch, dass Strychnin und Brucin, die in dem Genus *Strychnos* zusammen vorkommen, sich dem Verhältnisse nähern, dass darin ein und dasselbe Radical mit Sauerstoff verbunden wäre, welcher letztere im Brucin doppelt so viel betrüge als im Strych-

Amberfett, Amberfettsäure und Cholesterinsäure.

Die wichtigen Arbeiten des Herrn *Chevreul* über die fetten Körper haben uns eine fette Substanz von eigenthümlicher Beschaffenheit kennen gelehrt, welche sich von den übrigen fetten Grundstoffen durch die sehr merkwürdige Eigenschaft, durch Einwirkung der Alkalien, dieser im Allgemeinen auf die fetten Körper so mächtig einwirkenden Agentien, nicht verseift zu werden und auch keine Trennung ihrer Elemente zu erleiden. Dieser fette Körper ist das Cholesterin, die Basis der Gallensteine des Menschen. Bei der Analyse des grauen Ambra, jener so kostbaren Substanz, welche ich seitdem gemeinschaftlich mit Herrn *Caventou* unternahm, entdeckte ich eine dem Cholesterin analoge Materie, welche die zweite Species dieser Gattung bildet. Ich nenne das Ambreïn (Amberfett) eine dem Cholesterin analoge Substanz, denn beide weichen allerdings in einigen Eigenschaften von einander ab, beide widerstehen aber der Einwirkung der Alkalien. Der Schmelzpunct dieser beiden Substanzen würde schon hinreichen, um sie von einander zu unterscheiden, denn während das Amberfett schon bei 36° C. schmilzt, wird das Cholesterin erst bei 137° C. flüssig. Im Uebrigen können in unserer Abhandlung alle zwischen beiden Substanzen obwaltende Verschiedenheiten nachgesehen werden.

Herr *Chevreul*, aus dessen Hand nichts Unvollständiges hervorgeht, hatte nicht unterlassen, die Zusammensetzung des Cholesterins kennen zu lehren, die des Amberfetts aber war noch nicht bekannt.

Aus meinen Versuchen geht hervor, dass es folgendermassen zusammengesetzt ist:

	Nach der Analyse.		Berechnung nach MG.
Kohlenstoff	83,37	33 MG.	83,38
Wasserstoff	13,32	65 „	13,30
Sauerstoff	3,31	1 „	3,32

nin; jedoch werden die Resultate einer Berechnung, welche für die Zusammensetzung des Strychnins das Radical des Brucins zu Grunde legt, von dem gefundenen Resultate mehr abweichend, als für Beobachtungsfehler anzunehmen wäre.“ D. U.

Vergleicht man diese Analyse des Amberfettes mit der des Gallenfettes durch Herrn *Chevreul* *), so findet man, dass ersteres etwas mehr Wasserstoff enthält, was seine grössere Schmelzbarkeit und grössere Löslichkeit in Alkohol erklärlich machen könnte. Indess bietet sich hier, in Bezug auf den Sauerstoffgehalt des Amberfettes, noch eine andere Betrachtung dar. Da nämlich nach der Analysirmethode von *Gay-Lussac*, welche ich bei dieser Analyse befolgt habe, der Sauerstoff durch Rechnung bestimmt wird, so würde der geringste Verlust bei Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers eine geringe Menge Sauerstoff verschwinden machen, und das Amberfett auf eine Kohlenwasserstoffverbindung in einen besondern Zustande der Verdichtung zurückführen; wesswegen ich indess anstehe, diese Meinung anzunehmen, geht aus der Analogie hervor, die zwischen dem Amberfett und dem Gallenfett obwaltet. In diesem letztern hat aber Herr *Chevreul* ebenfalls Sauerstoff gefunden. Erwähnen muss ich noch, dass Naphtha, worin Amberfett aufgelöst worden, zur Aufbewahrung von Kalium nicht minder tauglich ist.

Amber und Gallenfett erzeugen durch Behandlung mit Salpetersäure zwei verschiedene Säuren, welche Herr *Caventou* und ich kennen gelehrt haben. Wir haben die Cholesterinsäure umständlich studirt, deren Eigenschaften und mehrere ihrer Verbindungen beschrieben, ganz besonders aber die Salze derselben mit Baryt und Strontian mit einiger Sorgfalt analysirt. Ich erinnere an diesen Umstand, weil, von der Analyse eines cholesterinsauren Salzes ausgehend, und sie mit der directen Analyse der Cholesterinsäure verbindend, ich die Zusammensetzung auf eine sicherere Weise werde feststelleu können.

Der directe Versuch giebt mir für die Zusammensetzung der Cholesterinsäure folgende Zahlen:

Kohlenstoff	54,93
Stickstoff	4,71
Wasserstoff	7,01
Sauerstoff	33,35

*) 85,095 Kohlenstoff, 11,88 Wasserstoff und 3,025 Sauerstoff. D.

Beziehen wir diese nun auf die Analyse eines cholesterinsauren Salzes, und zwar auf die des Strontiansalzes, welches wir zusammengesetzt gefunden haben aus:

Cholesterinsäure	100
Strontian	36,98

so finden wir, dass der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Base wie 6 : 1 verhält, was anzeigt, dass in der Cholesterinsäure 6 MG. Sauerstoff enthalten seyn müssen. Hiervon ausgehend gelangen wir dahin, die stöchiometrische Zusammensetzung der Cholesterinsäure folgendermassen festzustellen:

				in 100 Th.
Kohlenstoff	13 MG.	=	993,691	= 54,99
Stickstoff	1 „	=	88,518	= 4,89
Wasserstoff	20 „	=	124,800	= 6,92
Sauerstoff	6 „	=	600,000	= 33,20
Atomgewicht		=	1807,012	

Diese Zahlen weichen aber sehr wenig von denen des Versuches ab.

Die Amberfettsäure, durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Amberfett entstanden, weicht von der Cholesterinsäure in Eigenschaften ab, welche wir in der bereits erwähnten Denkschrift beschrieben haben, und worauf wir daher nicht zurück kommen wollen. Ich werde hier nur die durch directe Analyse gefundene Zusammensetzung angeben:

	Directe Analyse.	Berechnung nach MG.
Kohlenstoff	51,942	21 MG. = 51,96
Stickstoff	8,505	3 „ = 8,59
Wasserstoff	7,137	35 „ = 7,07
Sauerstoff	32,416	10 „ = 32,37

Die Gegenwart von Stickstoff in Säuren, welche aus der Gegenwirkung von Salpetersäure auf stickstofffreie organische Substanzen hervorgehen, ist merkwürdig und durchaus neu. Die wenigen bis dahin gekannten, durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe entstandenen, stickstoffhaltigen Säuren, waren durch Substanzen gebildet, welche selbst Stickstoff enthielten, so *dass man nicht* wohl sagen konnte, ob Stickstoff aus der

Salpetersäure in die organische Substanz übergegangen war. Hier ist dieser Uebergang bewiesen, denn da der organische Stoff frei von Stickstoff ist, so muss dieser nothwendig aus der Salpetersäure herrühren. Erwähnen muss ich indess, dass Herr *Couërbe* ganz vor Kurzem eine Säure entdeckt hat, in welcher sich derselbe Umstand vorfindet; es ist diess nämlich diejenige Säure, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Meconin entsteht, in schönen Nadeln krystallisirt, eigenthümliche Eigenschaften darbietet u. s. w. Herr *Couërbe* hatte gleichwohl nicht beachtet, dass seine Säure diese Ausnahme darbietet, und also eine neue Reihe von Beobachtungen eröffnet *).

Anchusasäure.

Ich belege mit dem Namen Anchusasäure die färbende Substanz der *Anchusa tinctoria*, welche ich zuerst 1818 in einer im Institute vorgelesenen Denkschrift kennen lehrte, weil dieser Stoff in einem ausgezeichneten Grade saure Eigenschaften besitzt. Sie ist an sich roth, ihre Verbindungen aber blau, jedoch von verschiedener Nuance.

Die Anchusasäure ist eine Art von fetter, in Alkohol und Aether löslicher Säuren; sie ist besonders durch den Umstand ausgezeichnet, dass die neutralen Verbindungen, welche sie mit den Alkalien und Erden eingeht, in Alkohol nnd Aether löslich sind. Die anchusasaure Magnesia bietet diese Erscheinung in ausgezeichneter Weise dar; es ist diess, so viel ich weiss, die einzige Säure, deren erdige Salze in Aether löslich sind. Eine andere Eigenschaft des Farbestoffes der Anchusa, welche mir in meiner ersten Abhandlung entgangen war, ist die Fähigkeit desselben, sich zu sublimiren. Vorsichtig erhitzt, entwickelt er violettrothe Dämpfe, welche den Ioddämpfen etwas ähnlich, ungemein stechend sind, und an verbrennendes Selen erinnern; beim Erkalten verdichten sie sich zu leichten Flocken. Ich glaube indess bemerken zu müssen, dass der Punct, bei welchem die Anchusasäure sich ver-

*) Die indess wohl bereits früher durch die Salpeterzuckersäure eröffnet ist. D. H.

flüchtigt, und derjenige, bei welchem sie sich zersetzt, einander sehr nahe sind, so dass es sehr schwierig ist, grosse Quantitäten von Anchusasäure zu sublimiren. Wie dem auch sey, die Flüchtigkeit der Anchusasäure ist hierdurch bewiesen, und es gebührt derselben schon desswegen ein Platz unter den organischen Substanzen der ersten Ordnung, neben dem Indig und dem Alizarin.

Ich werde hier nicht in die Untersuchung der anchusasauren Verbindungen eingehen; dieses wird der Gegenstand einer spätern Arbeit seyn, welche vielleicht einiges Interesse darbieten dürfte. Ich gehe daher unmittelbar zu dem Resultate meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Anchusasäure über.

	Directe Analyse.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	71,178	17	71,28
Wasserstoff	6,826	20	6,81
Sauerstoff	21,996	4	21,91

Santalin.

Ich habe den Farbestoff des rothen Santels (*Pterocarpus santalinus*) Santalin genannt. Die Untersuchung dieser Substanz war der Gegenstand einer der ersten Denkschriften, welche ich der Akademie der Wissenschaften vorzulesen die Ehre hatte; ich verweise auf diese Denkschrift in Betreff alles dessen, was sich auf Darstellung des Santalins und Aufzählung seiner Eigenschaften bezieht; ich werde hier nur einer Thatsache gedenken, welche mir bemerkenswerth erschienen ist. Die Auflösung des Santalins in Aether geht nicht augenblicklich vor sich, sie findet nur erst nach längerer Berührung Statt; diese Auflösung, anstatt roth zu seyn, wie die alkoholige, ist orange und sogar gelb, wenn man beim Ausschlusse der Luft arbeitet. Durch freiwilliges Verdampfen des Aethers in freier Luft, erhält man den Farbestoff von prächtigem Roth; geht das Verdampfen des Aethers im luftleeren Raume schnell vor sich, so ist die Farbe viel weniger intensiv, oft sogar ganz gelb. Man bemerkt überdiess, dass, wie sehr auch der angewandte Aether entwässert und das Santalin *ausgetrocknet* worden sey, doch, nach dem Verdampfen

der aetherischen Tinctur, stets Wasser zurückbleibt; es geschieht sogar oft, dass sich Eis im Rückstande findet, wenn das Verdampfen des Aethers unter der Glocke der Luftpumpe schnell vor sich geht. Wie soll man sich diese Erscheinungen erklären? Man könnte versucht seyn zu glauben, das Santalin trete beim Auflösen in Aether einen Theil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff des Aethers ab, wodurch Wasser entsteht, und erhalte dann, beim Aussetzen an die Luft, durch Sauerstoffabsorption erst die ganze Intensität seiner Farbe wieder. Um diese Erklärung mit einiger Zuversicht aufzustellen, müsste man sich übrigens noch auf andere Thatsachen stützen können; denn wir leben nicht mehr in der Zeit, wo man leichtsinnig blos auf den Schein gegründete Theorien hinstellt.

Einige Chemiker betrachten das Santalin als eine harzige Substanz. Seine Eigenschaften gestatten, meines Erachtens, indess eine solche Vergleichung nicht. Uebrigens herrscht auch hinsichtlich der Eigenschaften und der Zusammensetzung der verschiedenen Stoffe, welche man zu den Harzen rechnet, eine so grosse Verschiedenheit, dass man sich zuvor erst über diesen Begriff erklären müsste. Ich fände eher Veranlassung, das Santalin unter die sauren Farbestoffe zu stellen, wegen seiner grossen Affinität zu den Salzbasen. Ich habe übrigens die Ueberzeugung, dass ein, mit Sorgfalt nach dem von mir in meiner ersten Denkschrift angegebenen Verfahren bereitetes, Santalin eine Substanz eigenthümlicher Art sey, deren Zusammensetzung ziemlich einfach ist, wie ich mich durch Untersuchungen überzeugt habe, deren Resultate folgende waren:

	Directe Analyse.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	75,03	16	75,36
Wasserstoff	6,37	16	6,15
Sauerstoff	18,60	3	18,48

Die Zusammensetzung des Santalins würde demnach durch die Formel 4 $(C^4 H^4) + O^3$ dargestellt werden können.

Carminium (Coccus-Roth).

Das Carminium ist das färbende Princip der Cochenille; es wurde zuerst im Jahr 1818 von Herrn *Caventou* und mir im isolirten Zustande dargestellt. Durch die Entdeckung dieser Substanz und durch das Studium ihrer Eigenschaften wurden wir in den Stand gesetzt, die Darstellung des Carmins und die zahlreichen Operationen der Scharlach- und Carmoisinfärberei erklären zu können. Diese umfassende Arbeit wurde der Akademie der Wissenschaften vorgelegt, welche sie in die Sammlung ihrer Denkschriften aufnehmen liess.

Das, nach der in in unserer ersten Arbeit angegebenen Weise bereitete, Carminium wurde, vor der Analyse, im luftleeren Raume, bei gelinder Wärme ausgetrocknet, um die letzten Spuren von Alkohol und Aether daraus zu entfernen. Seine Zusammensetzung wurde sodann durch Glühen desselben mit Kupferoxyd bestimmt.

	Directe Analyse.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	49,33	16 MG.	49,43
Wasserstoff	6,66	26 „	6,65
Sticktoff	3,56	1 „	3,57
Sauerstoff	40,45	10 „	40,42

Wir müssen gestehen, dass wir noch einige Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Carminiums hegen, und dass es uns keinesweges auffallend erscheinen würde, wenn dasjenige, welches wir analysirten, noch etwas Wasser zurück behalten hätte, da es sehr schwierig ist, dasselbe vollkommen auszutrocknen, ohne es zu verändern. Ich beabsichtige wieder darauf zurück zu kommen, und besonders es in einigen seiner Verbindungen zu untersuchen.

Chlorophyll.

Mit dem Namen Chlorophyll hatte ich die Substanz belegt, welche die Ursache der Farbe der Blätter und der jungen Stengel der Pflanzen zu seyn schien, und mit den Namen: Pflanzengrün, harziges Blattgrün u. s. w., bezeichnet zu werden pflegte. In einer, diesen Stoff betreffenden, Abhandlung lehrte ich mehrere seiner Eigenschaften kennen, welche bis dahin noch nicht auf-

gezeichnet worden waren, hatte aber keine Elementaranalyse desselben vorgelegt. Diese Lücke blieb mir daher noch auszufüllen übrig; als ich jedoch zu diesem Behufe Chlorophyll bereiten wollte, erkannte ich, dass diese Substanz ferner nicht mehr als einfacher Pflanzengrundstoff betrachtet, vielmehr, mit Hülfe der uns gegenwärtig zu Gebote stehenden analytischen Hülfsmittel, in mehrere nähere Bestandtheile zerlegt werden könne. Schon *Berzelius* stellt in seinem Lehrbuche das Chlorophyll neben das Wachs, und nennt es grünes Pflanzenwachs; *aber*, sagt *Berzelius* weiter, *die erste, hierbei sich darbietende Frage ist natürlicherweise: ob die Farbe dem Wachs angehöre, oder ob sie ein besonderer, mit dem Wachse verbundener Farbestoff, wie Indig, sey.* Nun aber haben meine Untersuchungen mir bereits gelehrt, dass Wachs nur einen Theil des Chlorophylls ausmache, dasselbe aber nicht ganz daraus bestehe, und dass dieses Wachs vollkommen weiss und zerreiblich dargestellt werden könne, nachdem es von dem grünen Oele getrennt worden, mit welchem es in dem Blattgrün verbunden ist. Ob aber die grüne Farbe dem Oel eigenthümlich sey, oder von einer darin aufgelösten Substanz herrühre, habe ich bis dahin noch nicht bestimmt; die Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt mich gegenwärtig.

Aus dem angeführten Grunde bin ich also von der Elementaranalyse des Chlorophylls abgestanden, indem diese nur auf die wirklichen einfachen Grundstoffe, welche ich etwa daraus erhalten dürfte, anwendbar seyn würde.

Olivil.

Das Olivil ist ein Pflanzengrundstoff, welchen ich im Jahr 1816 entdeckt habe, als ich den geronnenen Saft analysirte, der in den südlicheren Theilen Italiens aus dem Stamme der Oelbäume ausschwitzt. In Calabrien führt dieser Saft den Namen Gummi von Lecce, einer Stadt dieser Gegend. Dieses vermeintliche Gummi war den Alten bekannt; sie bedienten sich desselben bei Behandlung der Wunden.

Das Olivil kann mit keiner andern vegetabilischen Substanz verwechselt werden; alle neueren Chemiker nehmen es daher auch unter die Zahl der einfachen Pflanzengrundstoffe auf, der eigenthümlichen Eigenschaften wegen, welche es darbietet, und welche ich in einer besondern Denkschrift kennen gelehrt habe.

Um es zu erhalten, erschöpft man das Olivengummi mit Aether, welcher eine harzige Substanz aufnimmt. Der ungelöste Theil wird mit absolutem Alkohol behandelt, wovon nur das Olivil aufgenommen wird; man erhält es in regelmässigen Krystallen durch freiwilliges Verdampfen des Alkohols.

Die Elementarzusammensetzung des Olivils war bisher nicht bestimmt worden; sie ist eine der ersten von denen, womit ich mich seit der Analyse der organischen Alkalien beschäftigt habe. Ich gebe hier das Mittel aus drei Analysen, welche nur in der zweiten Decimalstelle von einander abwichen.

Nach dem Versuche.		Berechnung nach MG.
Kohlenstoff	63,84	6 MG. = 63,91
Wasserstoff	8,06	9 „ = 7,85
Sauerstoff	28,10	2 „ = 27,99

Sarcocollin.

Das, von *Thomson* entdeckte, Sarcocollin wird von den Chemikern nicht allgemein als einfacher Pflanzengrundstoff angenommen; die Untersuchung, welche ich bei Gelegenheit einer Analyse der Sarcocolla, woraus jene Substanz gewonnen wird, angestellt habe, veranlassen mich jedoch, der Ansicht des englischen Chemikers, in Hinsicht auf die eigenthümliche Beschaffenheit des Sarcocollins, beizustimmen. Diejenige Substanz, mit welcher sie noch die meiste Aehnlichkeit zu haben scheint, ist das Olivil; indess bemerkt man doch, bei Vergleichung beider, dass sie wesentlich von einander abweichen.

Um das Sarcocollin zu erhalten, behandelt man die Sarcocolla (den eigenthümlichen Saft von *Paenea mucronata*) *zuerst mit* Aether, welcher eine harzige Substanz auf-

nimmt, dann mit absolutem Alkohol, welcher das Sarcocollin auflöst und nach dem Verdampfen zurücklässt.

Das Sarcocollin ist in Wasser löslich, mehr in warmem, als in kaltem; die heiss bereitete Lösung wird milchig beim Erkalten. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und krystallisirt unter keiner Bedingung. Mit Salpetersäure behandelt, wird es in Oxalsäure umgewandelt. Das Ergebniss der Analyse zeigt, dass es stärker oxydirt ist, als das Olivil.

Directe Analyse.		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	57,15	13 MG.	57,39
Wasserstoff	8,34	23 „	7,94
Sauerstoff	34,51	6 „	34,65

Piperin.

Das Piperin ist eine eigenthümliche krystallinische Substanz, welche sich in den Früchten mehrerer Arten der Gattung *Piper* vorfindet. Es wurde von dem berühmten Physiker *Oersted* entdeckt, welcher sich damals auch mit chemischen Arbeiten beschäftigte. Zu jener Zeit machte die Entdeckung von Pflanzenalkalien einiges Aufsehen. Das Vorkommen eines neuen Alkali's im Pfeffer musste meine Neugierde rege machen; ich wünschte es zu erhalten, um seine Sättigungscapacität zu bestimmen und salzige Verbindungen davon darzustellen.

Ich unternahm also Untersuchungen, welche mich sehr bald überzeugten, das Piperin sey keine salzfähige Base; wir, Herr *Dumas* und ich, liessen es daher auch in unserer Abhandlung über die Elementarzusammensetzung der Pflanzenalkalien unerwähnt.

Um das Piperin zu erhalten, kann man das Verfahren einschlagen, welches ich bei meiner Analyse des Pfeffers angegeben habe, oder auch dasjenige welches von Herrn *Poutet* beschrieben worden; dieses letztere Verfahren liefert das Piperin auf eine leichtere Weise rein von fetter Substanz.

Ich habe in meiner Abhandlung, als Resultat einiger weniger Versuche, angegeben, dass das Piperin nur aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe, und

keinen Stickstoff enthalte; diese Angabe schien auch durch die quantitativen Analysen, welche Herr *Goebel* einerseits, und Herr *Henry* d. S. anderseits in neuerer Zeit bekannt gemacht haben, eine Bestätigung zu erhalten; ich sehe mich aber genöthigt auf diesen Gegenstand zurückzukommen, nachdem ich in allen Analysen, welche ich jetzt mit dem Piperin angestellt, stets 4 Procent Stickstoff erhalten habe, nach welcher Methode ich auch verfuhr, gleichviel, ob nach *Gay-Lussac* oder nach *Liebig*. Durch Destillation des Piperins aus verschlossenen Gefässen erhalte ich auch stets kohlensaures Ammoniak. Die Zusammensetzung des Piperins ist also, nach denjenigen von meinen Analysen, welche mir das grösste Zutrauen zu verdienen schienen, schlüsslich folgende:

	Directe Analyse.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	70,41	20 MG.	70,54
Wasserstoff	6,80	24 „	6,91
Stickstoff	4,51	1 „	4,80
Sauerstoff	18,28	4 „	18,45

Vergleicht man die Zusammensetzung des Piperins mit der der Chinaalkaloïde, so muss man von der Aehnlichkeit, welche in dieser Beziehung zwischen diesen Substanzen obwaltet, auffallend überrascht werden. Das Piperin unterscheidet sich von dem Aricin, dem sauerstoffreichsten dieser Alkaloide, nur dadurch, dass es ein MG. Sauerstoff mehr, und ein MG. Stickstoff weniger enthält.

Zur Meteorologie.

Beobachtungen über den Einfluss der Heiterkeit und Trübung des Himmels auf die Grösse der täglichen Perioden der Abweichung der Magnetnadel,

von

Prof. Dr. *G. Schübler.*

Ich theilte in dem 28sten Bande (Jahrg. 1820) *dieser Zeitschrift* die Resultate einer Reihe von Beob-

achtungen über die Abweichung der Magnetnadel mit, welche ich während meines Aufenthalts in der Schweiz in Verlauf eines Jahrs angestellt hatte, wodurch ich zu dem Resultate gelangte, dass die Grösse der täglichen Periode in der Abweichung der Magnetnadel (die Grösse der täglichen Variation) mit der Heiterkeit des Himmels in einer nähern Beziehung stehe; ich hatte an heiteren Tagen im Mittel eine grössere, an trüben eine kleinere tägliche Variation erhalten. — Ich hatte diese ältere Reihe von Beobachtungen in einem gegen Mittag liegenden Zimmer angestellt, in welches das Sonnenlicht an heiteren Tagen fallen konnte, wodurch ich späterhin zweifelhaft wurde, ob dieser Umstand nicht auf diese verschiedene Grösse der Variation an heiteren und trüben Tagen von Einfluss war, und wünschte daher längst, diese Beobachtungen unter anderen Verhältnissen zu wiederholen, wozu sich mir indessen erst in Tübingen Gelegenheit darbot. Ich stellte die Beobachtungen, deren Resultate ich hier mittheile, in einem Cabinete meiner Wohnung an, welches keinen Ofen besitzt, nie geheitzt wird, und nur gegen Norden ein Fenster hat, welches nie von der Sonne beschienen wird, indem westlich und östlich stehende Wohnungen auch im hohen Sommer Früh und Abends das Sonnenlicht abhalten. — Ich stellte in der Regel täglich drei, an einzelnen Tagen auch zahlreichere Beobachtungen an. Die Frühbeobachtung geschah im Winter Morgens um 8 Uhr, im Frühling und Herbst um 7½ Uhr, im Sommer um 7 Uhr; die Mittagsbeobachtung das ganze Jahr zwischen 1¾ und 2 Uhr; die Nachtbeobachtung Abends zwischen 9 und 10 Uhr. Die Früh- Mittagsbeobachtungen fielen daher auf die Zeitpuncte des täglichen Maximums und Minimums der täglichen grössten östlichen und westlichen Ausweichung*), wodurch ich auf diese zwei Beobachtungen nähere Berechnungen über die mittlere Grösse dieser täglichen Verän-

*) Nach den neueren Beobachtungen von *Dove*, *Riess* und *Moser* in *Poggendorff's Ann. der Physik* T. XIX S. 357 und T. XX S. 545 und *Fechner's Repertorium der Experimentalphysik* T. III S. 102.

derungen der Abweichung der Magnetnadel begründen konnte.

Einzelne Reisen und laufende Geschäfte erlaubten mir zwar nicht, diese Aufzeichnungen täglich regelmässig mehrere Jahre fortzusetzen, welches auch zu dem vorliegenden Zwecke gar nicht nöthig war; es gelang mir jedoch in den letzten 5 Jahren in jedem Monate hinreichend viele Beobachtungen an heiteren und gemischten Tagen anzustellen, um die den einzelnen Monaten zukommenden Mittelverhältnisse hieraus näher berechnen zu können. Den in der folgenden Tabelle enthaltenen Resultaten liegen die an 1200 Tagen, während der 5 Jahre 1827 bis 1831, angestellten Beobachtungen zum Grunde. Die erste Columne enthält in Minuten die mittlere Grösse der täglichen Variation bei heiterer Witterung, an Tagen, an welchen der Himmel während der Früh- und Mittagsbeobachtung heiter war; die zweite enthält diese Grösse für Tage, an welchen der Himmel bei der einen dieser täglichen Beobachtungen heiter, bei der andern trübe war; die dritte enthält diese Grösse für Tage, an welchen der Himmel Morgens und Mittags bewölkt war; die letzte Columne enthält die Resultate, welche sich aus den sämmtlichen in den einzelnen Monaten angestellten Beobachtungen ergaben. Die Resultate dieser letzten Columne konnten nicht mit dem arithmetischen Mittel der Resultate der dritten Columne übereinkommen, indem die Summe der heiteren, trüben und gemischten Tage, an welchen in den einzelnen Monaten Beobachtungen angestellt werden konnten, nicht gleich gross war. Beobachtungen einzelner Tage, an welchen die Magnetnadel ungewöhnliche Störungen zeigte, wie dieses bei dem Nordlichte vom 7. Januar 1831, bei dichten Nebeln, Regen und Gewittern an einzelnen Tagen der Fall war, wurden bei Ziehung dieser Mittelzahlen ausgeschlossen.

in den Monaten	Grösse der täglichen Veränderung			
	an heiteren Tagen	an gemischten Tagen	an trüben Tagen	im ganzen Monat
Januar	7,5′	7,6′	6,4′	7,01′
Februar	8,9	7,4	8,1	8,16
März	12,8	11,2	10,9	11,57
April	14,3	13,4	12,5	13,37
Mai	16,2	14,8	13,7	15,09
Juni	16,6	14,6	13,3	14,70
Juli	16,3	15,0	12,8	14,98
August	15,8	16,2	14,8	15,70
September	14,3	14,5	13,1	14,08
October	12,9	10,4	9,2	10,79
November	8,7	7,8	7,5	7,88
December	7,7	8,3	5,8	7,05

Werden für den Winter die Monate December, Januar und Februar, für den Frühling März, April, Mai, für den Sommer Juni, Juli, August und für den Herbst September, October und November in Rechnung gebracht, so erhält man für die 4 Hauptjahreszeiten und das jährliche Mittel folgende Resultate:

im	Grösse der täglichen Veränderung			
	an heiteren Tagen	an gemischten Tagen	an trüben Tagen	Mittelverhältniss
Winter	8,0′	7,6′	6,7′	7,40′
Frühling	14,4	13,1	12,3	13,33
Sommer	16,2	15,2	13,6	15,12
Herbst	11,9	10,9	9,9	10,88
ganzen Jahr	12,6	11,9	10,6	11,68

Es dürfte durch diese Beobachtungen ausser Zweifel gesetzt seyn, dass die verschiedene Heiterkeit des Himmels auf dieses Verhältniss einen bedeutenden Einfluss besitzt. Sie bestätigen die schon früher von mir erhaltenen Resultate; in allen Monaten des Jahrs ist die mittlere tägliche Variation grösser an heiteren, und geringer an trüben Tagen, zwischen ihnen steht gewöhnlich die Grösse der an gemischten Tagen beobachteten Variation. In der Grösse dieses Einflusses ist zugleich eine jährliche Periode nicht

zu verkennen; die Grösse der täglichen Variation steigt vom Winter bis zum Sommer an heiteren Tagen von 8 Minuten bis 16,2′, an trüben Tagen von 6,7′ bis 13,6′; im Sommer ist die Grösse der täglichen Variation im Mittel an heiteren Tagen um 2,6 Minuten grösser als an trüben, während in den Wintermonaten diese Differenz zwischen heiteren und trüben Tagen im Mittel nur 1,3 Minuten beträgt. — Da die täglichen Perioden der atmosphärischen Elektricität und Wärme in den unteren Schichten der Atmosphäre bei heiterm Himmel gleichfalls weit bedeutender und regelmässiger wiederkehren, als bei bewölktem Himmel: so dürften diese Verhältnisse sämmtlich in einer gemeinschaftlichen, vorzüglich von der Einwirkung des Sonnenlichts abhängigen, Beziehung stehen.

Nachschrift.

Im 20sten Bande von *Poggendorff's* Ann. der Physik theilte *Dove* die, während der 3 Herbstmonate, September, October und November 1830, an 84 Tagen zu Berlin beobachtete Grösse der Variation der Magnetnadel (Oscillation der täglichen Declination) mit. Es sind diesen Beobachtungen zwar keine Aufzeichnungen über Heiterkeit und Trübung des Himmels beigefügt; diese finden sich jedoch vom November in demselben Bande dieser Zeitschrift nach *Poggendorff* selbst, vom September und October in *Hufeland's Journal der practischen Heilkunde* nach den Beobachtungen von *Maedler*. — Unterwirft man die an diesen 3 Monaten an heiteren und trüben Tagen angestellten Beobachtungen einer nähern Berechnung: so erhält man die mittlere Grösse der täglichen Variation, oder die tägliche Oscillation der Declination:

an heiteren Tagen = 9′ 45″
an trüben Tagen = 8′ 1″

An heiteren Tagen war daher die tägliche Oscillation der Abweichung der Magnetnadel im Mittel um 1′ 44″ grösser als an trüben, welches mit dem oben von mir für die Herbstmonate erhaltenen Resultate sehr gut übereinstimmt *).

*) Aehnliche Schlüsse über die Abhängigkeit der Grösse der täglichen Variation der Declination von Heiterkeit oder Trübheit des Wetters glaubte *Farquharson* aus einer Reihe, obwohl nicht regelmässig angestellter, Beobachtungen ziehen zu können. (Vgl. *Philos. Transact.* 1830. I. 115 oder *Fechner's* Repert. d. Experimentalphys. 1832. III. 104.) *D. H.*

Elektromagnetismus.

Ueber transversale Magnetisirung stählerner Schliessungsbogen,

von

G. Th. Fechner.

Man führt allgemein an, dass Drähte oder Streifen von Stahl, die der Länge nach vom elektrischen Strome durchlaufen werden, hierbei keine magnetisirende Wirkung erfahren, abgesehen von dem, was etwa auf Rechnung der magnetisirenden Wirkung der Erde kommt. Dieses scheint ein sehr einfaches Erfahrungsergebniss zu seyn, ist aber dennoch nicht richtig. Zwar wenn man einen einzelnen Draht oder Streifen dem Versuch unterwirft, zeigt er, aus der Kette genommen, keinen Magnetismus; wenn man jedoch zwei gleiche Uhrfederstreifen über einander legt und zusammenbindet, so dass sie sich in ihrer ganzen Länge decken, und nun dieses System als Schliessungsbogen einer galvanischen Kette braucht*): so zeigen beide Streifen nachher, so lange sie in Verbindung bleiben, zwar auch noch keine magnetische Wirkung, so wie man sie aber aus einander nimmt, zeigt sich jeder für sich und zwar transversal magnetisirt,

*) Ich wandte ein einfaches *Wollaston*'sches Element von mehreren Quadratfussen Oberfläche mit starker Leitungsflüssigkeit und mit Uhrfederstreifen von 2,6 bis 3,9 Par. Dec. Lin. Breite und zwischen 2 und 3 Dec. Zoll Länge an. Die Kette war stark genug, dass die Streifen sich beträchtlich erhitzten, wenn sie zur Verbindung der an die Platten gelötheten Quecksilbergefässe gebracht wurden, welches der Ort war, sie in die Kette zu bringen. Die Prüfung auf den Magnetismus geschah durch Darbieten gegen eine an einem Coconfaden frei schwebende Magnetnadel.

in solcher Art, dass die Längenseiten der Streifen, welche einander deckten, entgegengesetzten Magnetismus besitzen, wodurch die scheinbare Nichtmagnetisirung des verbundenen Systems leicht erklärlich wird. Legt man die Streifen, nachdem man sie aus einander genommen, mit verwendeten Längenseiten wieder übereinander, so wird, da nun die gleichnamig magnetisirten Seiten sich decken, das System wegen Summirung der Wirkungen eine stärkere Wirkung zeigen, als jeder Streifen für sich äusserte.

Wie man sieht, schliesst sich der erörterte Versuch dem *Ermann*'schen Phänomene mit dem Stahlringe, durch dessen Axe man einen elektrischen Strom hat gehen lassen, an, und lässt sich selbst darauf zurückführen, wenn man annimmt, dass die Resultante der elektrischen Stromkräfte in der Axe des Schliessungsbogens vereinigt gedacht werden kann, wie denn in der That diese Betrachtung mich zur Anstellung des Versuches veranlasste*). Eigenthümlich ist indess hierbei, dass die transversale Magnetisirung der beiden Streifen auch dann noch erfolgt, wenn sie, anstatt sich unmittelbar zu decken, durch einen einfachen oder doppelt gelegten Streifen Stanniol, oder selbst durch einen Streifen seidenen Bandes von einander gänzlich geschieden sind, so dass jeder unabhängig vom andern von dem elektrischen Strome durchlaufen wird, und beide nur durch ihre Nähe aufeinander wirken können.

Wenn von den zwei Streifen der eine schmäler als der andere ist, (ein Streifen von 2, 6; der andere von 3, 9' Lin. Breite) so dass die Breite des einen Streifens die des andern zu beiden Seiten überragt, wenn sie über einander gebunden sind: so erfolgt die magnetisirende Wirkung auf beide in derselben Art, als wenn sie gleich breit wären**). Als ich, anstatt zweier Streifen, vier gleiche

---

*) Unstreitig wird hiernach auch jeder einfache Stahldraht, den man der Länge nach vom Strome durchlaufen lässt, magnetisirende Wirkung erfahren, die aber erst zum Vorscheine kommen kann, wenn man den Draht in zwei Hälften der Länge nach zerlegt.

**) Messende Versuche zur Vergleichung der Stärke ihres Magnetismus habe ich indess nicht angestellt.

Streifen über einander band und dem Versuch unterwarf, zeigten sich nach der Trennung die beiden äussersten eben so magnetisirt, als wenn sie sich direct berührt hätten, während die beiden mittleren keinen deutlichen Magnetismus zeigten.

Es fiel mir später ein, dass die angegebenen Versuche eine noch einfachere Zurückführung als auf das *Ermann*'sche Phänomen darauf zuliessen, dass jeder Streifen den andern magnetisire, gerade so, als ob der andere sich ausserhalb der Kette in gleicher Lage in seiner Nähe befände. In der That, denkt man sich die Strömung in jedem Streifen für sich in der Axe des Streifens (der Gesammtwirkung nach) vereinigt: so leuchtet ein, dass der andere eine transversale Magnetisirung dadurch erfahren kann, und ich habe mich überzeugt, dass die Richtung der transversalen Magnetisirung, welche der Versuch finden lässt, in der That bei beiden Streifen dieselbe ist, wie sie nach dieser Vorstellung durch die bekannte Regel bestimmt wird. Indess hat doch ein Versuch, den ich aus diesem Gesichtspunct anstellte, mir kein entsprechendes Resultat gegeben. Es wäre nach dieser Vorstellung zu erwarten gewesen, dass die Magnetisirung des einen Streifens auch dann erfolgen würde, wenn man dem andern einen Streifen eines andern Metalles substituirt, und ich habe dem gemäss verschiedene Versuche angestellt, indem ich einen Uhrfederstreifen mit einem in den Dimensionen gleichen Streifen *) bald von Kupfer, bald von Zink, durch Uebereinanderlöthen oder Uebereinanderbinden combinirte, und ein solches System dem Versuch unterwarf; allein ich habe nie recht unzweideutige Zeichen von Magnetismus, weder an dem verbundenen, noch an dem getrennten System, erhalten können, wiewohl ich manchmal Spuren zu bemerken glaubte, die jedoch zu zweideutig

*) Doch war der Streifen des andern Metalls etwas dicker, was unter der angeführten Vorstellung für die magnetisirende Wirkung nur günstig seyn konnte.

waren, um nicht auch einer Täuschung beigemessen werden zu können; so dass also, wofern nicht vielleicht stärkere Ketten ein deutlicheres Resultat geben, zum Zustandekommen der transversalen Magnetisirung im vorliegenden Falle die Superposition zweier des Magnetismus fähiger Streifen erforderlich scheint.

Es war hiernach interessant, zu versuchen, welchen Erfolg es haben würde, wenn dem einen von beiden Uhrfederstreifen ein Streifen weichen Eisens substituirt würde. In diesem Falle nahm der eine Uhrfederstreifen eben so den Transversalmagnetismus an, als wenn der andere Streifen mit ihm von gleicher Beschaffenheit gewesen wäre, während, wie leicht zu erachten, der Streifen von weichem Eisen keinen Magnetismus zurück behielt.

Zur technischen Chemie.

Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrication der Soda,

eine von der k. k. Akademie der Wissenschaften zu *St. Petersburg* gekrönte Preisschrift,

von

Christian Philipp Prückner,
Chemiker und Besitzer einer Fabrik chemischer Producte zu Hof im Voigtlande.

Nisi utile est quod facimus, stulta est gloria etc.

Noch ehe mir im Sommer des verflossenen Jahrs 1830 die von der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Petersburg ausgeschriebene Preisfrage*):

„ein, auf Localkenntnisse, genaue chemische Versuche und richtige chemische Berechnungen gegrün-

*) Vgl. Jahrb. B. XXIX. S. 120 ff.

detes, Verfahren anzugeben, in Russland aus Kochsalz, aus natürlichem Glaubersalz, oder aus den in sehr vielen Salzseen und auf Salzgründen befindlichen Mischungen der erwähnten und zuweilen auch andrer Salze, kohlensaures Natrum zum Fabrikgebrauch im Grossen so zu bereiten, dass dieses im rohen, oder auch im gereinigten Zustande mit Vortheil im Lande verwendet, und vielleicht auch ein Ausfuhrartikel werden könnte" —

zu Gesichte kam, fand ich mich in Folge des, durch das Eingehen einer benachbarten Glashütte herbeigeführten, stockenden Absatzes des in meiner chemischen Fabrik häufig erzeugten rohen schwefelsauren Natrums, so wie der sich dadurch immer mehr vergrössernden Menge dieses Salzes und des von Bereitung der Salpetersäure abfallenden schwefelsauren Kalis, gezwungen, auf Mittel zu denken, diese Producte anderseits zu verwerthen, da deren Verkauf durchaus nicht mit Vortheil stattfinden konnte.

Ein Verfahren aufzufinden, wodurch die in diesen Salzen enthaltenen Kalien abgeschieden und zu vielen anderen Fabricaten wieder verwendet werden könnten, schien mir das einzige Mittel, wodurch ich meinen Zweck auf das Vortheilhafteste erreichen würde, und von dieser Zeit an versuchte ich im Kleinen, wie im Grossen, alle dahin einschlagenden Methoden, um zu diesem Ziele zu gelangen.

Ich übergehe die vielen, mitunter kostspieligen Versuche, und bemerke hier blos, dass, da mir das zeither angewandte Verfahren der französischen Fabricanten nach *Le Blanc*, vermittelst kohlensauren Kalks und Kohle, welches ich eine Zeit lang betrieb, in praktischer Hinsicht, bekannter Unvollkommenheiten halber, nicht genügte, ich dann die Ausscheidung vermittelst Baryts anwandte, selbige auch, in Verbindung mit mehreren chemischen Fabricaten, besonders mit Salmiak und Ammoniakproducten überhaupt, in einiger Hinsicht vortheilhafter fand, so dass sich hierauf allerdings, mit Zuziehung dieser und dahin einschlagender

chemischer Gegenstände, ein Verfahren begründen liesse, welches in technischer Hinsicht zum Betrieb im Grossen anwendbar bliebe.

Allein eben durch diesen erforderlichen Nebenbetrieb für diese Producte, sah ich mich, noch ehe ich diese Methode zum Fabrikgebrauch im Grossen anzuwenden anfing, in so weitläuftige, zerstreuende und Aufwand verursachende, daraus entspringende Arbeiten und für meine Localitäten unpassende Verhältnisse versetzt, dass mir gar bald die Einsicht wurde, auch diese Methode sey nur unter günstigen Umständen zulässig, im Allgemeinen aber nicht vortheilhaft.

So verliess ich auch diese nach und nach, insofern ich durch weiteres Forschen, unter steter Ausübung praktischer Versuche, die nicht immer blos im Kleinen vorgenommen wurden, auf eine Methode geleitet wurde, deren Tendenz mit obiger Preisfrage ganz übereinstimmend erscheint, und die ich mir erlaube, einer k. k. Akademie zur nähern Prüfung hiermit vorzulegen.

Ehe ich jedoch zur genauern Angabe des praktischen Theiles derselben übergehe, finde ich es an dieser Stelle am Schicklichsten, zu erwähnen, dass, wenn gleich die *directe Ausscheidung* des Natrums aus dem Kochsalze mir, nach Anwendung vieler Mittel, nicht gelang, dennoch die von mir erfundene, eigenthümliche, dermalen auch blos einzig zeither von mir betriebene Methode, nach welcher aus dem salzsauren Natrum zuvor schwefelsaures Natrum erzeugt wird, so gewinnreich erscheinen dürfte, dass, wie mich praktische Erfahrungen lehrten, keine andere, zur Zeit bekannte, mehr leistet. Im Verfolge der Ausführung werden jedem Sachkenner folgende wesentliche Vortheile nicht entgehen, dass nämlich:

1) diese meine Scheidungsart an allen Orten und in jedem Lande, wo Kochsalz oder schwefelsaures Natrum Landesproduct ist, oder letzteres aus dem erstern leicht gewonnen werden kann, sollte auch selbst *das Ausscheidungsmittel* auf entfernteren Wegen bezogen werden müssen, *angewandt* werden kann. Da nun Russland insbesondere

so reichhaltig mit diesen Naturproducten vor vielen anderen Ländern versehen ist, da die Fabrication der übrigen Materialien, z. B. der Schwefelsäure und des Kupfers auch dort in grösserm und ausgedehnterm Betriebe bereits besteht: so glaube ich annehmen zu dürfen, dass das durch diese Methode erzeugte Natrum nicht allein mit Vortheil im Lande verwendet, sondern wohl selbst auch Ausfuhrartikel werden könne.

2) Der zweite wesentliche Vorzug dieser Methode ist, dass solche leicht ausführbar, ohne bedeutende Baulichkeiten und kostbare Apparate, und ohne besondere Schwierigkeiten durchgeführt, daher auch von blosen *empirischen Arbeitern*, wenn solche nur von wissenschaftlich gebildeten und mit den nöthigen technischen Fertigkeiten vertrauten Männern angeleitet wurden, bald eingeübt werden kann; — ein besonderer Nutzen für den Fabricanten, wenn er Personen aus der niedern Volksklasse als Arbeitsleute anstellen und denselben Gegenstände von Werth zur Handhabung überlassen muss, wodurch während der Bearbeitung bei minder angewandter Sorgfalt die Fabrication leicht gefährdet werden kann. Die Erscheinungen sind nämlich dabei so in die Augen fallend, dass sie alsbald begriffen werden können.

3) Erfordert der Process, gegen den nach *Le Blanc*, oder vermittelst Baryt, viel weniger Feuermaterial; liefert bei gleicher Menge zu bearbeitender Stoffe mit wenigerm Aufwand an Zeit und Arbeit mehr fertiges Fabricat als jene, so dass nahe der stöchiometrisch berechnete Antheil des im Salz enthaltenen Natrums in grosser Reinheit gewonnen wird, wenn gleich, wie es bei Arbeiten im Grossen unvermeidlich ist, jederzeit Rücksicht auf mechanischen Verlust, durch Versprützen, Verschütten u. dgl. genommen werden muss.

4) Bei der Ausscheidung des Natrums aus dem schwefelsauren Natrum vermittelst Kalk, Kohle und Eisen ist auf die vorhandene Schwefelsäure im letztern Salze kein

Nutzen bringender Gewinn zu legen, da sich solche zu einem werthlosen Product, zu unreinem Schwefelkalke, verbindet; bei meiner Methode jedoch geht die Schwefelsäure indirect durchaus nicht verloren, sondern wird zu anderseitigen Zwecken, auf allgemein technisch nützliche Producte, verwendet, wodurch sich ein zweiter Weg öffnet, *entweder diese Producte als Hauptfabricat anzunehmen*, *und das Natrum als Nebenproduct erscheinen zu lassen*, *oder umgekehrt*; — denn durch die jedesmalige Wiedergewinnung und neue Benutzung des Ausscheidungsmittels wird sich jeder umsichtige, meine Angaben durchführende Fabricant leicht einen Cyclus von chemischen Erzeugnissen schaffen, wodurch ihm, während er nur im Fortgange der Fabrication die im Betriebscapitale geringere Kosten verursachenden Materialien zu ersetzen hat, eine reichhaltige Quelle des Verdienstes zufliessen dürfte. Dem Einwurfe, den man gegen die Procedur selbst machen könnte, dass diese Methode, die Bearbeitung eines oder mehrerer Nebenproducte als Bedingung voraussetzt, begegne ich dadurch, dass bei den anderen Verfahrungsweisen, z.B. dem *LeBlanc*'schen, der nämliche Fall in oft noch ausgedehnterm Mass eintritt, und nur der aus der Menge des Nebenproducts entstehende erschwerte Absatz der abfallenden Salzsäure, die französischen Fabricanten veranlasst, solche öfters ungenützt in die Luft gehen zu lassen; bei der vermittelst kohlensauren Baryts aber die Fabrication des Salmiaks, Ammoniums, blausauren Kalis bedingtes Erforderniss bleibt, ausserdem auch, die des Phosphors, Berlinerblaus und salzsauren Baryts nicht bei Seite gestellt werden kann. Diess aber sind sämmtlich Gegenstände, die das Anlage-Capital der Unternehmer durch nothwendige Anrichtung mehrer einzelnen Localitäten, Anstellung mehrerer Personen, Anschaffung und Unterhaltung eines in schneller Abnutzung bleibenden kostbaren chemischen Apparates, nur zu sehr in Anspruch nehmen, so dass die Erfahrung (wenigstens zur Zeit in Deutschland) lehrte, dass solche Fabriken selten in daurenden Flor kamen, im Gegentheile selbst die wenigen, denen ein bedeutenderes Betriebskapital zu Gebote stand,

schon durch den in jetzigen Zeiten sehr verminderten Verbrauch des Salmiaks, sehr litten, oder gar eingingen. Auch abgesehen davon, dass auf den Absatz des Phosphors und des salzsauren Baryts nur ein unbedeutender Gewinn zu legen ist, und dass das grosse Mischungsgewicht des Baryts, welches wahrscheinlich in früherer Periode bei Anlage von dergleichen Fabriken übersehen wurde, grosse Berücksichtigung verdient, indem es den Producenten, welche nach dieser von *Koelreuter* ausgemittelten Methode arbeiten, wichtige Hindernisse in den Weg legt. Es wird sich später zeigen, dass durch die Anwendung meines Scheidemittels diesen Unbequemlichkeiten fast gänzlich ausgewichen wird.

Nach Vorausschickung dieser Bemerkungen gehe ich nunmehr zur ausführlichen Beschreibung der verschiedenen Operationen selbst über.

Erste Operation.

Verwandelung des schwefelsauren Natrums in Schwefelnatrium.

Nachdem das krystallisirte, schwefelsaure Natrum oder natürliche Glaubersalz durch Erhitzung in flachen gusseisernen Kesseln seines sämmtlichen Krystallwassers beraubt ist, oder in dem Zustande, wie man es als zurückbleibendes Salz bei der Salzsäurebereitung *) erhält, wird dasselbe auf die schicklichste Art, im Grossen vermittelst einer Pochmühle oder steinernen Walze, wie auf den deutschen Gypsmühlen oder in Schwefelsäurefabriken zum Pulvern des Schwefels im Gebrauche sind, in ein gröbliches Pulver, ungefähr von der Feinheit wie Kanonenpulver, verwandelt, hierauf mit dem sechsten Theile zu eben dieser Beschaffenheit gebrachten Kohlenpulvers innig vermengt.

Statt des Kohlenpulvers habe ich auch bei mehreren Versuchen, als gerade nicht die gehörige Menge dessel-

---

*) Die vortheilhafteste Darstellung der Salzsäure im Grossen, mit Vermeidung der dazu gebräuchlichen Anwendung gläserner Retorten, sowie eiserner oder bleierner Destillirgefässe, nebst seinen Erfahrungen über die Ausscheidung dieser Säure aus rohem Steinsalz, behält sich der Verfasser vor zu einer andern Zeit vorzulegen.

ben vorhanden war, Sägespähne angewendet, jedoch diese in der Art, dass ich auf hundert Theile trocknen schwefelsauren Natrums fünfundzwanzig bis dreissig Theile nehmen liess. In diesem Falle dauerte jedoch die Schmelzung der Masse längere Zeit, so dass ich stets Kohlenpulver, wo es leicht zu haben ist, was in meiner Gegend nicht stattfindet, vorziehen würde.

Mit diesem Gemenge werden irdene Schmelzgefässe, deren Fertigung*) in der Fabrik selbst mit betrieben wird, von der Höhe von 15 bis 16 bair. Zoll und 9 bis 10 Zoll obern, 7 bis 8 Zoll untern Durchmesser, zu fünf Sechstheilen des Raumes gefüllt und mit passenden Deckeln, die mit einem offenen Ohre zum Abnehmen während der Arbeit versehen sind, zugedeckt. Zehn bis zwölf solcher Gefässe fassen einen baierischen Centner (ungefähr 3 Pud) des Gemenges.

Man bringt diese reihenweise, so dass jedesmal vier bis fünf Tiegel hintereinander stehen, in den unten näher beschriebenen Schmelzofen, und giebt nun Rothglühhitze.

Sobald die Masse in einen ruhigen Fluss gekommen ist, welchen man theils durch das aufhörende Geräusch des Schäumens und Aufspritzens, theils durch die am Ofen angebrachten Beobachtungslöcher, nach Aufhebung des Deckels vermittelst eines eisernen Stabes, bemerkt, wird ein Schmelzgefäss nach dem andern, mit Hülfe eines starken Eisenhakens an die ihm zunächst stehende Oeffnung des Ofens vorgezogen, dort mit der Tiegelzange gepackt, und nun die flüssige Masse auf die, in der Nähe stehenden, gusseisernen Platten ausgegossen.

Die leeren Tiegel trägt man sogleich zum Erkalten in den erwärmten Raum des zweiten angebauten Kesselofens, nimmt von dort einen schon vorgerichteten, erwärmten andern Tiegel, und bringt solchen an die Stelle des erstern. Auf diese Weise wird die Schmelzoperation regelmässig ohne Aussetzen Tag und Nacht fortgesetzt.

Sind die Tiegel aus dauerhafter Masse (Glashafen-

---

*) *Hierüber an einem andern Orte.*

masse) gefertigt, so halten sie mehrere Schmelzungen aus; bekommt ja einer einen Riss, so ist das geschmolzene Schwefelnatrium nicht verloren, es fliesst auf den Heerd des Ofens, wo es mit Haken leicht herausgeschafft werden kann.

Ich ziehe die Schmelzung auf diese Art in kleineren in mehrere Gefässe vertheilten Parthien einer andern ebenfalls probirten Methode, nach welcher die ganze Masse auf offenem Heerde geschmolzen wurde, vor; denn die Erfahrung lehrte mich, dass ein grosser Theil des Kohlenpulvers verbrannte und unwirksam verloren ging, ehe die Masse in Fluss kam, in Folge dessen eine mehr oder minder grosse Menge unzersetzten schwefelsauren Natrums zurückblieb, und viel mehr Feuerung erforderlich war.

Ob jedoch in fabrikmässiger Hinsicht grosse, denen in Glasöfen ähnliche, Glashäfen und nach deren Construction erbaute Oefen, wobei man aus den feststehenden Schmelztiegeln die geschmolzene Masse *ausschöpfen* könnte, mit noch mehr Vortheile zur Bereitung des Schwefelnatriums angewendet werden könnten, muss ich der Erfahrung Anderer anheimstellen, da mir ein auf diese Art eingerichteter Ofen nicht zu Gebote steht.

Zweite Operation.

Scheidung des Natrums aus dem Schwefelnatrium.

Das geschmolzene Schwefelnatrium wird, so wie es erkaltet ist, vermittelst einer eisernen Keule, in kleine Theile zerschlagen, und in dem inzwischen mit Wasser versehenen Kessel des zweiten Ofens, welcher bereits durch die Hitze des erstern hinlänglich erhitzt ist, getragen, und dort in ungefähr der sechsfachen Menge Wassers gelösst. Diese Lösung lässt man vermittelst eines am Kessel angebrachten Hahns, über Rinnen laufend, ab in die Klärgefässe.

Diese sind aus starkem Eichenholze gefertigte Pottiche, in denen die Lauge 24 Stunden ruhig stehen bleibt wodurch sich die darin schwebenden, etwaigen Unreinigkeiten und unzersetzten Kohlentheilchen absetzen.

Diese Pottiche aus Holz gefertigt sind zwar längere Zeit dauerhaft, allein dennoch bemerkt man nach mehr oder minder langem Gebrauche, dass die Fasern des Holzes von dem in der Lauge enthaltenen Antheile freien Aetznatrums angegriffen, und dass es so unmöglich wird, diese Gefässe wasserdicht zu erhalten.

Demnach ist es dienlich, diese Klärungspottiche mit Eisenblech auszufüttern, wodurch aller Verlust beseitigt wird.

Die abgelassene Schwefelnatriumlauge, welche noch einen veränderlichen Antheil schwefelsauren Natrums und Aetznatrums enthält, wird nunmehr in einen reinen eisernen Kessel zurückgebracht, dort zum Sieden erhitzt, und nun noch soviel, nach weiterhin erfolgender Angabe zubereitetes, Kupferoxyd unter öfterm Umrühren dazugegeben, bis bei der Prüfung

1) eine schwefelsaure Kupferlösung nicht mehr mit einer bräunlichen Farbe, sondern rein hellblau niedergeschlagen wird, oder

2) eine Bleiauflösung ebenfalls nicht mehr braun, sondern rein weiss gefällt wird.

Je näher man, unter steter Prüfung öfters abfiltrirter kleiner Mengen der Lauge, diesen Erscheinungen kommt, jemehr lässt sich diess schon aus der Farbe der Präcipitate beurtheilen. Der Niederschlag aus der Kupferlösung geht von der braunen Farbe allmälig ins Blaugrüne über, verliert nach und nach seine schmutzig grüne Farbe und wird bei allmälig vermehrtem Zusatze von Kupferoxyd endlich rein hellbau. Die Bleiauflösung fällt sich, so lange noch freies Schwefelnatrium vorhanden ist, bräunlich, dann schmutzig weiss, zuletzt rein weiss. Die Flüssigkeit verliert dabei ihren Geruch und ihre Farbe geht in eine ziemlich wasserhelle über.

Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so giebt man noch einen kleinen Ueberschuss von Kupferoxyd hinzu, kocht unter stetem Umrühren noch eine viertel Stunde fort, und bringt das Ganze dann in oben erwähnte, vorher gereinigte, Klär-

potticbe zurück. Jetzt ist man versichert allen Schwefelgehalt von der Natrumlauge abgeschieden zu haben.

Auf 100 Theile seines sämmtlichen Krystallwassers beraubten schwefelsauren Natrums fand ich im Allgemeinen 60 Theile Kupferoxyd nöthig, was mit stöchiometrischen Berechnungen so ziemlich übereinstimmt; inzwischen lässt sich im Grossen ein genaues Gewicht nicht leicht angeben, weil durch längeres oder kürzeres Schmelzen der Masse zum Schwefelnatrium mehr oder weniger davon gebildet wird. Im Ganzen thut diess bei fabrikmässigem Betriebe wenig zur Sache. Die abermals abgeklärte Lauge wird hierauf von dem zu Boden liegenden Schwefelkupfer entfernt, dieses nachgewaschen und das Abwaschwasser zu einer zweiten Bereitung verwendet. Die Lauge wird in gusseisernen Kesseln, oder auch in der vorhin erwähnten Siedepfanne, bis zu einer Eigenschwere von ungefähr 1,41 bis 1,48 abgedampft, wobei man sich zur Prüfung derselben eines Areometers bedient, dann in dieselben oder in andere Klärpottiche gebracht, und dort nochmals, je nach der Temperatur der Atmosphäre, 24 bis 48 Stunden erkaltend in Ruhe gelassen. Durch dieses erneuerte Absetzen krystallisirt während dieser Zeit das noch unzersetzte schwefelsaure Natrum aus der alkalischen Lauge heraus, wird dann von dieser gesondert, und hernach in denselben Kesseln u. s. w., die vorher mit ein wenig Harz in erhitztem Zustand auf der Oberfläche ausgestrichen wurden, wodurch sich das trockne Salz leicht davon ablöst und herausschlagen lässt, zur gänzlichen Trockenheit abgedampft.

Man erhält gegen fünfundsechzig Theile eines ziemlich weissen, ganz metallfreien, trocknen Salzes, eine Ausbeute, die nach stöchiometrischer Rechnung, wo 100 trockenes, schwefelsaures Natrum 57 trocknes Aetznatrumhydrat enthalten, sehr gut stimmt, wenn man noch das mit ihm vermischte, schwefelsaure und kohlensaure Natrum in Anschlag bringt. Den Gehalt von schwefelsaurem Natrum darin fand ich, nach mehreren Untersuchungen, gegen 6 bis 8 p. C.; das übrige Salz kann als ziemlich reines Aetznatrum betrachtet werden.

Insofern man diesen Schwefelsäuregehalt noch entfernen, und ein reines Fabricat darstellen wollte, kann die Abscheidung durch kohlensauren Baryt bewirkt werden. Ich habe sie jedoch nur in kleineren Parthien dargestellt, indem im Grossen der Aufwand, den die Fertigung oder die Anschaffung dieses Materials verursacht, in keinem

Verhältnisse steht, zu dem Werthe des Products, und für den technischen Gebrauch wenig darauf ankommt.

Es entsteht nun die Frage: ob das in dieser Weise erhaltene Product in seinem jetzigen Zustande nicht als ein guter, neuer Handelsartikel gelten könnte? Allerdings spricht viel dafür, wenn man bedenkt, dass zum technischen Gebrauche, besonders für Seifenfabricanten, Färbereien, Glas- und Farbenfabriken, das noch dabei befindliche wenige schwefelsaure Natrum gar keinen wesentlichen Einfluss haben würde; wohl aber dürfte gerade die Abwesenheit der Kohlensäure von ausgezeichnetem Nutzen da seyn, wo solche bei der so vielfältigen Anwendung des Natrums erst durch Kalk entfernt werden, mithin diese Arbeit erspart werden würde.

Ueberhaupt kann, wenn wir von Natrum *in seiner Anwendung* in Künsten sprechen, nur sein eigenthümlicher Gehalt an solchem (seine respective Sättigungscapacität) in Anspruch genommen werden; denn da die Kohlensäure desselben seltener in Wirkung tritt, viel mehr meistens verloren geht, so wird wohl nicht leicht Jemand, der mit der Sache genauer bekannt ist, gerne dafür etwas ausgeben wollen. Noch mehr ist dieses der Fall, wenn das kohlensaure Natrum überdiess noch mit Krystallisationswasser verbunden ist, wodurch der unkundige Käufer leicht, getäuscht durch den anscheinend wohlfeilen Preis, weit irre geführt wird. — In Frankreich kommt dieses weniger vor. In diesem Lande, wo die Soda als Fabricationszweig eine äusserst wichtige Rolle spielt, wird, durch die in allen Fabriken eingeführten Kali- oder richtiger Natrimeter, der Werth der Waare nach ihrer Saturationsfähigkeit in Procenten bestimmt. In Deutschland hingegen denkt man zur Zeit noch wenig bei Ein- und Verkäufen daran. Für den Handel mit Pottasche gilt dasselbe.

Uebrigens lässt sich dieses Salz auch, in gut verpackten Fässern vor dem Zutritte der Luft gesichert, ohne Schaden gut, und lange Zeit ohne Kohlensäure oder Feuchtigkeit anzuziehen, aufbewahren; und seine Sättigungscapacität wäre an und für sich schon stärker, als jede andre Sorte der besten, russischen Pottasche, da die Kohlensäure bei letzterer in Betracht zu ziehen ist.

(Fortsetzung folgt.)

Intelligenzblatt No. 1.

Nachricht.

Die *Pharmaceutische Zeitung* des Apotheker-Vereins im nördlichen Deutschland, herausgegeben von Dr. *R. Brandes*, wird auch im Jahr 1833 in bisheriger Weise fortgesetzt. Der Preis bleibt auch wie bisher 1 Thlr. 8 ggr. Herausgeber und Verlagshandlung werden sich bemühen, die erhöhete Theilnahme des Publicums zu verdienen und nach allen Kräften zu erwiedern. Sie kann sowohl durch alle Buchhandlungen, wie durch die Posten, welche letzteren sich an das *Königl. Preussische Postamt zu Herford* oder an das *Fürstl. Thurn und Taxische Postamt zu Lemgo* zu wenden haben, bezogen werden.

Lemgo im Januar 1833.

Meyer'sche Hofbuchhandlung.

Im Verlage des Unterzeichneten sind unlängst erschienen das *erste* und *zweite* Heft des *siebenten* Bandes vom

Neuen Jahrbuch der Chemie und Physik u. s. w. herausgegeben vom Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,

welches in derselben würdigen äussern Gestalt, durch die insbesondere der vorige Jahrgang sich auszeichnete, übrigens unverändert in Hinsicht auf Plan und Tendenz, auch im Jahr 1833 fortgesetzt wird. Der Preis für den ganzen Jahrgang (welcher mit den eben bezeichneten Heften bereits seinen Anfang genommen) in *drei* Bänden oder *vier und zwanzig* halbmonatlich erscheinenden Heften (à 3 bis 4 Bogen), mit den erforderlichen Kupfertafeln versehen, ist, wie bisher, 8 Thlr. Pr. Cour.; Mitarbeiter, welche sich unmittelbar an den Verleger wenden, erhalten den Jahrgang für *sechs Thaler*.

Die genannten beiden bereits versandten Hefte enthalten:

Heft 1. — Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper, vom Dr. *Reichenbach*. Achte Fortsetzung. (Das *Kreosot*, neuentdecktes, fleischerhaltendes und mumificirendes Princip des Rauchs u. s. w., von hoher Wichtigkeit für Wissenschaft, Technik und Heilkunde) 1. — Ausmittelung und Darstellung des Salicins, von *Ad. Duflos* 25. — Analyse eines Steins aus der Harnröhre eines Stiers von *Fd. Wurzer* 27. — Ueber einige einfache und Doppelverbindungen des Jodins mit Platin, von *Lassaigne* 30. — Versuche über die Auflöslichkeit einiger in Wasser unlöslicher phosphorsaurer Salze in Salpetersäure

bei verschiedenen Graden der Verdünnung mit Wasser, von *Gustav Bischof* 39.

Heft 2. — Beiträge zur nähern Kenntniss der trockenen Destillation organischer Körper, vom Dr. *Reichenbach*. Neunte Fortsetzung. (Das Kreosot) 57. — Ueber ein Schwefelweinöl (Hydrothionäther?) von *Zeise* 73. — Verhalten der Ameisensäure zu einigen Metalloxyden und Hyperoxyden, von *Fr. Göbel* (Reduction edler Metalle auf nassem, und unedler, sogar schwer reducirbarer, auf trockenem Wege; von Wichtigkeit für analytische und technische Chemie) 74. — Ueber die Elementar-Zusammensetzung mehrerer organischer Grundstoffe, von *Pelletier* (Aricin; Amberfett, Amberfettsäure und Cholesterinsäure; Anchusasäure; Santalin; Carminium oder Coccus-Roth; Chlorophyll; Olivil; Sarcocollin und Piperin) 80. — Beobachtungen über den Einfluss der Heiterkeit und Trübung des Himmels auf die Grösse der täglichen Perioden der Abweichung der Magnetnadel, von *G. Schübler* 94. — Ueber transversale Magnetisirung stählerner Schliessungsbogen, von *G. Th. Fechner* 99. — Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrication der Soda, von *Chr. Ph. Prückner* (von der k. k. Akademie zu *St. Petersburg* gekrönte Preisschrift) 102.

Daraus als besondere Schriften abgedruckt sind zu haben:

Das Kreosot, ein neuentdeckter Bestandtheil des gemeinen Rauches, des Holzessigs und aller Arten von Theer, vom Dr. *Karl Reichenbach*. Halle, 1833. 8. Pr. 12½ Sgr.

Das in wissenschaftlicher und technischer Beziehung gleich wichtige und merkwürdige conservirende und mumificirende Princip im Rauch, Holzessig und Theer, und kräftiges Heilmittel, als vorzugsweise wirksames Princip in den empyreumatischen Oelen, in den Theeren, in den sogenannten Pyrithoniden, in der Aqua empyreumatica und ohne Zweifel auch in der Aqua Binelli.

Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrication der Soda, eine von der k. k. Akademie zu St. Petersburg gekrönte Preisschrift, von *Chr. Ph. Prückner*. Halle, 1833. 8. Pr. 10 Sgr.

Ganz überflüssig dürfte es erscheinen, auf die Wichtigkeit dieser kleinen, aber gehaltvollen Schrift ausführlicher aufmerksam zu machen.

Halle am 12ten Febr. 1833.

Eduard Anton.

Zur technischen Chemie.

Die zweckmässigste und vortheilhafteste Fabrication der Soda,

eine von der k. k. Akademie der Wissenschaften zu *St. Petersburg* gekrönte Preisschrift,

von

Christian Philipp Prückner,

Chemiker und Besitzer einer Fabrik chemischer Producte zu Hof im Voigtlande.

(Fortsetzung von S. 102 - 112.)

Verlangt man indess, wie auch die Preisfrage vorschreibt, die Bereitung des kohlensauren Natrums, so geht man über zur

Dritten Operation.

Verwandlung des Aetznatrums in kohlensaures.

Hierzu schlug ich anfangs den Weg ein, dass ich das trockne Salz, dünn ausgebreitet, auf hölzerne Unterlagen an die Luft legen liess, wo es nach einiger Zeit feucht wurde, ohne jedoch zu zerfliessen, nach und nach aber wieder trocknete, sobald es Kohlensäure aus der Luft anzog, worauf es aufs Neue aufgelöst und krystallisirt wurde. Allein wenngleich auf diese Art ohne viele Mühe kohlensaures Natrum erzielt wird, insofern man nur den gehörigen Raum zur Ausbreitung und Aufstellung der Gerüste hat, so ging ich doch von diesem Verfahren wieder ab, da es zu viel Zeit und Raum erforderte, ehe das Salz genugsam mit Kohlensäure geschwängert war. Nach einigen Versuchen fand ich folgendes Verfahren das beste: Bevor die oben erwähnte kaustische

Natrumlauge beim Abdampfen eine dickliche Consistenz erlangt, mengt man ihr in dem Kessel eine Quantität Kohlenpulver oder Sägespäne bei. Das Verhältniss derselben zu der Lauge wurde so genommen, dass wenn solche bis zu einem spec. Gew. von 1,70, wozu ein eigener Areometer dient, der dann ungefähr die Hälfte trockenes Salz in der Lauge anzeigt, abgedampft ist, dem Raume nach, den dieselbe einnimmt, $\frac{1}{8}$ soviel Kohlenpulver darunter gerührt und zur Trockenheit damit abgedampft wurde. Von diesem trocknen Salze bringt man nun eine gehörige Menge im verkleinerten Zustand auf den Heerd des obgedachten (unten näher beschriebenen) Schmelzofens, der hier zugleich als Calcinirofen dient, und breitet es etwa 4—5 Zoll hoch aus. Besser ist es, wenn man hierzu einen eigenen, niedern Calcinirofen, der dem eines Pottaschenofens gleicht, erbaut. Hier wird nun bei anfangs gelindem Feuer dasselbe nach und nach bis zur schwachen Rothglühhitze verstärkt, wobei man jedoch darauf sehen muss, dass das Salz nicht eine Schmelzung erleide, indem man es öfters mit einer eisernen Krücke umrührt. Hierdurch verbrennt alles Kohlenpulver, und indem dadurch Kohlensäure in reichlicher Menge erzeugt wird, neutralisirt sich das Natrum damit vollkommen zu basisch kohlensaurem Salze. Bemerkt man, dass die Kohle ganz verzehrt ist, und das Salz weisslich erscheint, so wird solches aus dem Ofen gezogen, in der dreifachen Menge Wassers siedend gelöst, die Lösung in Pottiche zum Abklären gebracht oder durch Leinwand filtrirt.

Bei diesem Processe bildet sich jedoch von dem, in dem Salze früher noch enthaltenen, Antheile schwefelsauren Natrums durch die Kohle etwas Schwefelnatrium, wesshalb die Lauge in dem eisernen Kessel aufs Neue ins Sieden gebracht, und noch mit so viel Kupferoxyd versetzt wird, bis aller Schwefelgehalt abgeschieden ist. Die aufs Neue geklärte Lauge ist eine wasserhelle Lösung von einfach kohlensaurem Natrum, mit sehr wenig schwefelsaurem und Aetznatrum.

Sie wird in blanken, eisernen Kesseln bis zum Krystallisationspunct abgedampft und in Krystallisirkästen abgelassen, wo dann binnen 48 Stunden das schönste, beinahe chemisch reine, kohlensaure Natrum angeschossen sich findet, welches, herausgenommen, auf Leinwandhurten im Schatten getrocknet und verpackt, ein vollkommen bereitetes Handelsgut darstellt. Der Rest der Lauge wird aufs Neue wie gewöhnlich behandelt, so lange noch etwas heraus krystallisirt. Es bleibt dann wenig Mutterlauge, die aus schwefelsaurem Kali, aus der Asche des Kohlenzusatzes entstanden, aus schwefelsaurem Natrum und Aetznatrum besteht, und zu anderen Zwecken benutzt werden kann. Im Durchschnitt erhält man aus 100 Th. trockenen schwefelsauren Natrums 175—185 Th. krystallisirten kohlensauren Salzes nach dieser Methode.

Auf dieselbe Weise scheide ich auch aus dem, in chemischen Fabriken, die sich mit Bereitung der Salpetersäure beschäftigen, häufig abfallenden, schwefelsauren Kali ein kohlensaures Salz, welches von ausgezeichneter Güte ist und das in Officinen aus Pottasche gezogene *Sal tartari* an Reinheit übertrifft.

Vorbereitung des Kupferoxyds und Nebenbetrieb.

Zur Ausführung des Ganzen habe ich noch nöthig, die Vorbereitung des dazu dienlichen Kupferoxyds anzugeben, so wie auf dessen fernere Verwendung hinzuweisen.

Sowohl das metallische Kupfer, als die Oxyde desselben, wirken auf die Schwefelalkalien, und verbinden sich mit dem Schwefel derselben zu geschwefeltem Kupfer, Diess thut sowohl Kupferoxydhydrat, als kohlensaures Kupfer, nach meinen Versuchen. Zum fabrikmässigen Gebrauch ist jedoch vor allen das Kupferoxydul, seiner leichten Bereitungsart wegen, vorzuziehen.

Metallisches Kupfer, sey es Rosettenkupfer, oder altes, schon verarbeitetes, wird auf dem Heerde des oben erwähnten Schmelzofens zum Glühen gebracht, und in diesem Zu-

stand in ein, in der Nähe des Ofens stehendes, Gefäss voll Wasser gebracht. Das durch diese Behandlung gebildete Oxyd springt durch die schnelle Erkältung ab, der jedesmalige Rest des Kupfers wird aufs Neue in die Glühhitze gebracht, und diese Arbeit abwechselnd so lange fortgesetzt, bis dadurch alles Metall in schwarzes Oxyd verwandelt ist. Dieses wird gesammelt, gröblich gepulvert, noch nass auf eine Präparirmühle gebracht, und hier unter Wasserzusatze zu einem feinen Brei zerrieben. Getrocknet braucht es nicht zu werden, wenn es nicht in dem Willen des Fabricanten liegt, indem es im feuchten Zustande schon zum Gebrauch anwendbar ist. Je feiner dasselbe auf der Maschine verarbeitet worden, je vortheilhafter habe ich solches zu dem erwähnten Behufe gefunden. Ich lasse es daher, nachdem es von der Präparirmühle kommt, vorher noch schlämmen und durch Siebe sortiren; eine Arbeit, die mit mehreren Centnern leicht und schnell von Statten geht.

Neuere Erfahrungen haben mich gelehrt, dass dieser Oxydationsprocess des metallischen Kupfers sehr befördert wird, wenn man, statt des blosen Wassers, sich einer schwachen Auflösung von Salpeter bedient. Um jedoch kein Kali in das Product zu bringen, wende ich den im Handel jetzt vorkommenden sogenannten Chilisalpeter (rohes salpetersaures Natrum) an, wovon ich eine 2 p. C. haltende Lauge anfertigen lasse. Der Aufwand von diesem Salze wird durch die schnellere Arbeit und Holzersparniss wieder gewonnen, und die zum Ablöschen gebrauchte natrumhaltige Lauge bei der Lösung des Schwefelnatriums statt Wassers verwendet. Dass man übrigens den Kupferplatten bei diesem Process eine möglichst grosse Oberfläche bei schwachem Durchmesser zu geben sucht, findet sich von selbst vortheilhaft. Bei Anwendung von Kupferblech geschieht die Verwandelung in Oxydul noch leichter.

Ich bediene mich bei meiner Fabrication des, von den Kupferarbeiten abfallenden, sogenannten Kupferhammerschlages, welchen ich glühen, in Wasser ablöschen, auf einer Mühle in feines Pulver verwandeln, und dann verwenden lasse. Auf dieses Material muss ich ganz besonders zur

angegebenen Scheidungsart hinweisen, da es nicht schwer halten wird, von den Kupferarbeitern eine hinreichende Menge jährlich zu sammlen, und da es billiger sich berechnet, als wenn man das Oxyd nach erwähnter Weise sich anschafft. Auch durfte diese Waare schon desshalb vorzüglich zu unserm Endzwecke sich eignen, da dieselbe einestheils schon die Procedur erlitten hat, die angegeben wurde; und sollte sie, wie gewöhnlich in Deutschland geschieht, wieder auf Kupfer reducirt werden, so würde dieses nur mit grössern Kosten geschehen können, als wenn wir sie in ihrem erstern Zustande nutzbarer anwenden.

Zwar erhält man den Kupferhammerschlag meistens mit fremden Theilen vermengt, und der wahre Gehalt an Kupfer ist nach mehrerern Analysen sehr verschieden, was ganz natürlich schon desshalb der Fall seyn muss, weil die Kupferarbeiter bei Sammlung dieses metallischen Abfalles nie grosse Sorgfalt anwenden, daher auch beim Ankauf der Werth sich sehr verschieden bestimmt. Die leichteste Probe, um diesen wahren Gehalt an Kupfer zu bestimmen, ist, da hier wegen der fremden metallischen Antheile der pyrochemische Weg umständlicher erscheint, ohne Zweifel der, eine bestimmte Menge Hammerschlag mit Salpetersäure so lange zu behandeln, bis solche nicht mehr gefärbt wird, und in die filtrirte und verdünnte Auflösung, die man vorher mit etwas Salzsäure versetzt hat, einen Eisenstab zu stellen. Das dadurch leicht und bald gefällte Kupfer, ausgewaschen und getrocknet, bestimmt den Werth. Allein bei Anwendung auch einer solchen gewöhnlichen Waare haben die darin enthaltenen Unreinigkeiten im Ganzen wenig Einfluss, und sie werden durch die Methode selbst so entfernt, dass man es bei der fernern abermaligen Benutzung des Materials schon durchaus nur mit reinem Metalle zu thun hat.

Der käufliche Kupferhammerschlag enthält nämlich ausser einem Antheile theils metallischen, theils oxydirten Eisens, sandige und andere Erdtheile. Wird er nun in diesem Zustande mit Schwefelalkalien behandelt, so lösen diese das *Eisenoxyd* und zum Theil auch die anderen

fremden Beimengungen auf, und die Lauge erscheint nach Abscheidung des Schwefels oft bedeutend gefärbt. Das zur Trockne gebrachte Natrum, welches diese Unreinigkeiten enthält, beschlägt dann öfters mit einer röthlichen, eisenhaltigen Efflorescenz. Wird jedoch dasselbe nach der Hand mit Kohlensäure verbunden, so werden alle metallischen und erdigen Antheile dadurch ausgechieden, und man erhält *durch die Krystallisation ein reines Salz.*

Ich gehe nun zur fernern Bearbeitung des hierbei abfallenden Schwefelkupfers über, und zur Verwendung desselben bei fortgesetzter Ausscheidung des Natrums, so wie auf Hinweisung der vielfältigen technisch chemischen Producte, womit diese Methode zu verbinden, wobei diese entweder als Neben - oder Hauptproducte angesehen werden können.

Hierdurch glaube ich wird sich erst der Nutzen meiner so eben angegebenen Fabrication recht praktisch und vielseitig erweisen, insofern diese zugleich im Allgemeinen das ganze Gebiet aller Kupfersalze und Kupferverbindungen und nebenbei noch Erzeugung des reinsten Eisenvitriols umfasst.

Der Cyclus dieser Arbeiten beginnt mit der Herstellung und nochmaligen Oxydation des Schwefelkupfers zum erneuerten Ausscheidungsprocesse des Natrums.

Nach seiner Auswaschung wird das Schwefelkupfer getrocknet, mit einem Sechstel gepulverten Schwefel gemengt, und in mehrerwähnten Calcinir- oder Schmelzöfen in irdenen Tiegeln, welche 15 bis 20 Pf. Masse fassen, durchgeglüht. Die erkaltete Masse wird nun auf die bei der Fabrication des Kupfervitriols gewöhnliche Art insofern behandelt, als man die weitere Verbindung durch Rösten und Auslaugen der Masse in schwefelsaures Kupfer verwandelt *). Das gebildete, bei erstmaliger Anwendung

*) Da diese Bearbeitung auf ein zweites Fabricat, nämlich schwefelsaures Kupfer, führt: so kann diese hier nicht füglich ausgeführt werden, sondern wird auf ein umfassenderes Werk, welches die Nützlichkeit dieser Scheidungsart des Natrums, in Bezug auf *alle* dahin einschlagende Producte, näher zu *erörtern suchen* wird, von dem Verfasser aufgespart.

des gewöhnlichen Kupferhammerschlages noch eisenhaltige Salz wird sodann im flüssigen Zustande mit alten Eisenstücken in Berührung gebracht, wodurch metallisches Kupfer rein sich ausfällt, welches, auf's Neue, wie oben gelehrt, in Oxyd verwandelt, fortwährend zum Scheidungsprocesse des Natrums dient. Die rückständige Lauge wird sodann auf den reinsten Eisenvitriol benutzt.

In meiner chemischen Anstalt wird jedoch das erhaltene Schwefelkupfer nicht auf schwefelsaures Kupfer verwendet, sondern auf essigsaures Kupfer, vermittelst Holzsäure, welche hier auf eine sehr einfache, mir eigenthümliche (in einigen anderen chemischen Anstalten auch bereits durch mich eingeführte) Weise zum technischen Gebrauche gereinigt wird, verarbeitet, aus welchem nachher verschiedene Kupferfarben, als Mineralgrün, Schweinfurtergrün, essigsaures Eisen u. s. w., überhaupt essigsaure Salze und Essigsäure erzeugt werden, wobei die dabei abfallenden schwefelsauren Alkalien wiederum auf Natrum oder Kali benutzt werden und so einen fortwährenden Cyclus chemischer Fabricate bilden. Inzwischen wäre die Fabrication des Kupfer- und Eisenvitriols, neben der Sodabereitung, auch die gewöhnliche für den Unternehmer, indem er es dadurch ganz in seinem Willen hat, das Kupfer, so oft er will, zur Natrumscheidung zu gebrauchen, ehe er es als schwefelsaures Kupfer in Handel bringt: so kann doch die Möglichkeit, auf eine vortheilhafte Art Grünspan und essigsaures Kupfer nebenbei fabrikmässig zu gewinnen, und diese Erwerbszweige, wofür aus Russland, wie Deutschland, jährlich eine sehr bedeutende Summe in fremde Länder geht, in diesen Staaten einheimisch zu machen, nicht abgesprochen werden, so wie sich überhaupt dem Fabricanten mehrere Wege ergeben, wodurch er den Absatz der Nebenproducte bei der Natrumerzeugung hinreichend vermehren kann.

Mit einer Schwefelsäurefabrik muss, falls nicht mit natürlichem schwefelsauren Natrum gearbeitet werden kann, sondern aus Kochsalz dasselbe gewonnen werden muss, allerdings der Fabricant in Verbindung stehen,

wenn er nicht selbst sich auch diese erzeugen kann; allein da in unserer Zeit die Fabrication dieser Säure in keinem industriösen Lande mangelt, Russland insbesondere mit Fabriken dieses Artikels mehr versehen ist, als Baiern, wo zur Zeit nur noch zwei, den Bedarf des Innlandes kaum sichernde, Schwefelsäure-Fabriken bestehen, so dass der Verfasser dieser Schrift selbst genöthigt ist, diese Säure aus dem weit entfernten preussischen Staate zu beziehen, und dennoch bei seiner Methode Vortheil findet: so spricht offenbar die Erfahrung zu Gunsten seiner Scheidungsart, die er der Prüfung wissenschaftlicher und kenntnissvoller Männer hiermit vorzulegen die Ehre hat.

Anrichtung und Aufstellung der Oefen.

Die Erbauung und Anrichtung der nöthigen Oefen muss, wegen der verschiedenen Localitäten, Betriebscapitale u. s. w., zwar der Einsicht der Unternehmer überlassen bleiben; indessen will ich hier die Angabe zur Einrichtung eines Schmelzofens machen, der zugleich als Calcinirofen dient, und, da ich wegen theurer Holzpreise auf Ersparung des Brennmaterials ganz besonders Rücksicht nehmen musste, seine übrige Hitze noch einem Kesselofen zur Auflösung und Abdampfung der Salze mittheilt, nebenbei aber endlich, vermittelst eines angebrachten gusseisernen Cylinders, die erwärmte Luft in ein Trockenzimmer abgiebt.

Der Ofen ist aus massiven Ziegelsteinen erbaut, und seine Höhe 6 baier. Fuss von der Sohle des Erdbodens, seine Länge 9, und die Tiefe 8 Fuss im Lichten. An der einen schmälern Seite ist in einer Höhe von 3 Fuss der Feuerheerd über einem hohen, konisch zulaufenden Aschenfall angebracht. Dieser Aschenfall steht in Verbindung mit einem, 9 Zoll breiten, 6 Zoll hohen, 6 bis 8 Fuss langen, Zugkanal, der in die freie Luft mündet, und mit einem, unter der Erde hinlaufenden Regulator, der in einer einfachen Drehscheibe besteht, versehen ist. Der Feuerheerd selbst ist $2\frac{1}{4}$ Fuss breit, sein Rost aus

auf die hohe Kante gestellten Ziegelsteinen gemauert. An diesen Feuerheerd stösst unmittelbar, 3 Zoll höher als derselbe liegend, der Heerd des Ofens und ist durch eine aus Ziegeln gebaute Zunge, die nur 3 Zoll hoch über demselben steht, von ihm geschieden. Dieser Ofenheerd hat die Länge von 8, die Breite oder Tiefe von 6½ bis 7 Fuss und die Höhe von 18 Zoll an den Seitenwänden und ist mit einem gegen 20 bis 22 Zoll hohen, so flach als möglich angelegten, elliptischen Dache, welches gegen die Längenmauer des Ofens sich stützt, und den ganzen Feuerheerd umfasst, überwölbt. Die Ecken des Ofens sind etwas in der Runde angelegt, weil das Feuer in die Winkel desselben nicht so leicht einwirkt. Der Heerd des Ofens selbst ist mit besten, hartgebrannten Ziegeln horizontal gepflastert.

An den längeren Seiten desselben sind 4 Oeffnungen oder Thüren, bogenförmig gewölbt, die auf der auswendigen Seite mit einem 2 Zoll schräg einwärts stehenden Falz aus Ziegeln versehen sind, damit sich die aus gutgebrannten Ziegeln gefertigten Versatzsteine, wovon einer die ganze Thüre deckt, anlehnen können. Diese Oeffnungen reichen von der Sohle des Schmelzheerdes bis an den Anfang des Gewölbes, sind also auch gegen 18 Zoll hoch, und in der Breite ungefähr 1 Fuss; durch sie bringt man die Schmelztiegel in und aus dem Heerde.

Vor diesen Oeffnungen steht längs der äussern Seite der 5 Zoll breite Vorsprung der Mauer, welcher blos dazu dient, die vorgezogenen Schmelzgefässe weiter herausschieben und dort besser fassen zu können. Diess geschieht, da die Kräfte eines Arbeiters oft nicht hinreichen, ein gefülltes Schmelzgefäss zu heben und zu wenden, vermittelst einer, vor jeder Oeffnung in, am Ofen eingemauerten, eisernen Haken laufende, cylindrische Rolle aus Gusseisen, welche leicht abgehoben werden kann. Solche dient als Träger für die Zangen und Haken, womit die Schmelztiegel gefasst und dann, darauf lastend, fortgeschoben werden.

Die dem Feuerheerde gegenüberstehende (kürzere) Seite des Ofens ist durch eine Wand geschlossen, in deren Mitte 3 gleichweit entfernte Zuglöcher von 5 Zoll Höhe und 10 Zoll Länge angebracht sind, welche sowohl als solche, sowie auch als Fortleiter der Wärme zum zweiten oder Siedeofen dienen. Ueber ihnen erhebt sich noch ein besonderer Rauchfang, der mit einem Ventil versehen ist, welches jedoch nur geöffnet wird, wenn man den Schmelzofen allein benutzt, weil ausserdem der Rauch durch die Rauchfänge des Kesselofens entweicht.

Dieser, an dem Schmelzofen unmittelbar anstossende, Kessel- oder Siedeofen ist ein einfacher Windofen, dessen Seitenwände mit denen des Schmelzofens parallel laufen. In ihm ruht eine flache, aus starkem Eisenbleche gefertigte, besser gusseiserne, Siedepfanne, 1½ Fuss tief, gegen 9 Fuss lang, 6½ bis 7 Fuss breit, gleichfalls auf starken, gusseisernen Stäben. Der Kessel ist mit einem Hahne zum Ablassen versehen; sehr zweckdienlich ist es, wenn er mit laufendem Wasser in Verbindung steht. Die kürzere Seite der Pfanne ist gegen die Wand des Schmelzofens gerichtet, so dass die von diesem ausströmende überflüssige Hitze längs dem Kesselboden hinstreicht, und die in ihm enthaltene Flüssigkeit erhitzt. Uebrigens besitzt der Ofen einen Feuer- und Aschenheerd in seiner Mitte angelegt, und an seinen 4 Enden steinerne Mündungen zur Fortleitung des Rauches, welche gleichfalls Ventile besitzen, wovon jedoch die dem Schmelzofen am nächsten dann gesperrt werden, wenn beide Oefen durch ein Feuer geheitzt werden sollen, wonach der Rauch allein durch die entfernteren 2 letzten Rauchmündungen des Siedofens streicht. Die gusseisernen Kessel Behuf des Eintrocknens der rohen Natrumlauge stehen in besonderen Oefen und können von verschiedener Grösse seyn, gewöhnlich aber sind sie von 3½ bis 4 Fuss Durchmesser und 3 Fuss Tiefe; ihre Form ist am besten die halbkugelrunde.

Statt des Abdampfens der sämmtlichen Lauge kann man, damit der Kessel durch das Ausschlagen des trocknen Salzes vermittelst Hammer und Meisel nicht Schaden

leide, das fest werdende Salz nach und nach aus demselben mit einem grossen durchlöcherten eisernen Löffel herausschaffen, in die Nähe auf einen hölzernen, mit Eisenblech ausgefütterten Kasten, welcher schief liegt, so dass die abfliessende Lauge wieder in den Kessel fällt, werfen, und dann das Salz in dem Kessel des Siedofens unter öfterm Umrühren vollends scharf eintrocknen, wenn man es als rohes Natrum in Handel bringen wollte. Auf die letztere Weise kann das Austrocknen des Salzes ohne Unterbrechung fortgesetzt werden.

Geschäftsbetrieb.

Ueber die Oekonomie des Geschäfts und die Berechnung des Gewinnes bei der Fabrication des Natrums nach dieser Methode lässt das Resultat sich zwar, rücksichtlich der Verschiedenheit der Localumstände, des höhern und niedern Einkaufes, vorzüglich aber des eingeschlagenen Weges, auf welchem der Fabricant die verschiedenen Nebenproducte verwerthen will, nicht mit mathematischer Schärfe angeben, doch wird meine Berechnung ein ziemlich sicherer Massstab werden, um zu erfahren, mit welchen Erwartungen der Betrieb eines solchen Geschäfts anzusehen sey, da sie die Erfahrung und praktische Ausführung einer längern Zeit vor sich hat.

In der Voraussetzung, dass dem Unternehmer kein natürliches Glaubersalz zu Gebote stehe, dass demnach derselbe das schwefelsaure Natrum indirect aus Kochsalz erzeuge, und seine Fabrication noch besonders auf Salzsäure, und dahin einschlagende Producte zur Verwendung derselben, als z. B. Zinnsalz, Salmiak u. dgl. eingerichtet sey, dass dann mit der Bereitung des kohlensauren Natrums die des schwefel- oder essigsauren Natrums verbunden, und zu diesem Endzweck ein eigener, abgesonderter Hüttenbau angelegt werde, ferner bei einem lebhaften Betriebe die Fabrication regelmässig 48 Wochen im Jahre daure, und wöchentlich 300 Pfund Kochsalz zersetzt werden, halte ich für nöthig, den Kostenbetrag aller einzelnen Theile anzugeben, wodurch man in den Stand gesetzt ist, in jedem Lande den Ein- und Verkauf zu vergleichen, und sich selbst die Rechnung zu machen.

Die Grösse des Gebäudes ist auf einen Schmelz- und einen Siedofen von früher angeführter Grösse; dann auf den übrigen Raum für den grössten Theil der aufzustellenden Oefen und Instrumente berechnet, um in der angegebnen Zeit das bestimmte Quantum verarbeiten zu können.

Kostenberechnung des Hüttenbaues.

	fl.	kr.
Das Gebäude der Sodafabrik, worin zugleich Wohnung für den Verwalter oder Dirigenten des Geschäftes	2000	—
Zur Fabrication gehören:		
Der Schmelzofen, Maurerwerk desselben . .	50	—
Der Siedeofen, dessgl.	40	—
Ein Siedekessel, in diesem zu 150 Pf. ausgeschlagenen Eisens	60	—
eiserne Träger hierzu 75 Pf.	7	30
2 Eindampfkessel, jeder 250 Pf. à fl. 10 . .	50	—
2 Oefen, für diese Mauerwerk	20	—
Das steinerne Walzwerk zum Pulvern des rohen schwefelsauren Natrums, Schwefels u. s. w.	75	—
Siebe und Siebkästen	7	30
verschiedene hölzerne Pottiche zur Aufbewahrung der Laugen, in Eisen gebunden, mit Eisenblech ausgelegt, ingleichen Krystallisirgefässe	100	—
verschiedene kleinere Schöpfgefässe . . .	2	30
2 Tiegelzangen	6	—
2ter Calcinirofen fürs kohlensaure Natrum .	50	—
eiserner Stab, Haken, eiserne Schaufel . .	7	30
gusseiserne Platten zum Ausguss des Schwefelnatriums	40	—
Seiherahmen und Leinwand	2	30
Areometer	2	30
Meissel, Hammer, Zange, Aschenschaufel, Schubkarren	10	—
Eine grosse Waage mit Decimalgewicht . .	50	—
Salzkörbe, Trockentische, Fässer für Mutterlaugen	26	—
unbestimmte kleinere Gegenstände, Ofenthüren, Gestelle, Tragböcke, hölzerne Schaufeln u. s. w.	40	—
	2647	—

in runder Summe 2650 fl. rhl.

Kostenberechnung der Fabrication.

Werden wöchentlich 300 baierische Pfunde Kochsalz auf Salzsäure benutzt, so werden 450 Pf. Salzsäure von 1,17 spec. Gew. zur Verwendung auf andere, mit dem Betriebe der Sodafabrik verbundene, Producte erzeugt, deren Berechnung hierhier nicht gehört; nur das dabei erhaltene trockene, schwefelsaure Natrum kommt in Anschlag.

Dieses beträgt im Ganzen auf 100 im Durschnitte 115, mithin 345 Pf. auf obiges Quantum, welches der Fabricant nicht höher, als zu dem Ankaufspreise des Kochsalzes berechnen kann, um stets einen feststehenden Ansatz zur Calculation seiner zu fabricirenden Soda, die sich rücksichtlich ihres Verkaufpreises wohl immer nach dem Ankaufe des Kochsalzes richten wird, zu haben.

	fl.	*kr.*
Auf 345 Pf. rohes, wasserfreies, schwefelsaures Natrum, à fl. 5.	17	15
gehören, wenn ein solches in rohes kaustisches Natrum verwandelt werden soll.		
59 Pf. Kohlenpulver à 6 Pfennige	1	30
35 Stück Schmelztiegel à 10 kr., wofür aber, da die Hälfte zur zweiten Schmelzung noch tauglich ist, nur 6 kr.	3	30
¾ Klafter Fichtenholz für die Schmelzung à fl. 7.	5	15
¼ dessgleichen zum Abdampfen	1	45
207 bis 210 Pf. Kupferhammerschlag à fl. 60	126	—
Wochenlohn für 2 Arbeiter	7	—
	162	15
Hiervon werden erhalten ungefähr wöchentlich 225 Pf. Aetznatrum, welche sich, das wiedererhaltene Schwefelkupfer im verhältnissmässigen Werth mit	120	—
in Abzug gebracht, auf	42	15

und mit Zuziehung der Nebenkosten für Interessen, Gefässbenutzung u. dgl. für den Centner ungefähr mit 17 fl. 30 kr.

berechnen würden, wenn solches als Handelsproduct angesehen wird.

Will man aber auf kohlensaures Natrum arbeiten, so kommen demnach diese

	fl.	kr.
225 Pf. rohes Aetznatrum in Anschlag mit .	42	15
Dann sind für dieselben nöthig ungefähr		
60 Pf. Kohlenstaub à 1 kr.	1	—
Das noch benöthigte Kupferoxyd (Hammerschlag) kommt, obgleich es noch immer seinen vollen Werth behält, mit	1	15
in Anschlag,		
¼ Klafter Holz zur Auflösung und Abdampfung à fl. 7	3	30
Lohn der 2 Arbeiter wöchentlich	7	—
	55	—

	fl.	kr.
Bei regelmässigem Betriebe des Geschäftes kostet sonach der Umtrieb in einem Jahre zu 48 Arbeitswochen	2640	—
Interessen davon à 5 p. C.	132	—
Interessen von 2660 fl. Hüttencapital . . .	132	30
Abgang an Utensilien und Nebenkosten . .	50	—
	2954	30

Berechnung des Gewinnes.

Von 345 Pf. rohen schwefelsauren Natrums werden wöchentlich ungefähr 600 Pf. Soda als krystallisirtes kohlensaures Natrum (*Soda crystallisata*) erzeugt, in 1 Jahre demnach:

28,800 Pf., welche, gegen die Ausgabe gehalten, den Werth eines Centners dieses Artikels auf etwas über 10 fl. bestimmen, wobei sich nach den jetzigen Verkaufspreisen, niedrigstens à 14—15 fl. angeschlagen, der jährliche Gewinn aus dieser Fabrication mit wenigstens 1250 bis 1300 fl. vortheilhaft darstellt.

Absichtlich habe ich, um den Ertrag nicht zu hoch *zu bestimmen*, die Anrichtung dieses Geschäftes nur nach

kleinerm Maasstabe für Privatunternehmungen, die rohen Materialien, Arbeitslohn u. s. w., besonders aber den Preis des Kochsalzes, sehr hoch berechnet, wie solches nämlich hier zu Lande gesetzlich ist. Da aber Russland (so wie z. B. in Deutschland die Königreiche Baiern und Würtemberg) so mächtige Salzsteinlager besitzen, dass dort, wie im letztgenannten Reiche, der Centner rohes Steinsalz um ½ wohlfeiler vorzugsweise für den Fabrikgebrauch, als nach dem von mir angenommenen Preise zu haben ist, oder wo dem Fabricanten natürliches Glaubersalz, besonders aber ein billigerer Preis der Brennmaterialien, zu Gebote steht: so gestaltet sich die Fabrication auf eine weit vortheilhaftere Art, und es ist anzunehmen, dass der Centner Soda baierisches Gewicht (73 russische Pfund) auf 4 bis 5 fl. herzustellen ist, woduch der Endzweck — *Ausfuhr dieses Artikels* — vollkommen gesichert ist.

Galvanismus.

Zur Theorie der galvanischen Kette,

von

G. Th. Fechner.

Hr. Prof. *Ohm* hat in mehreren Abhandlungen dieser Zeitschrift (namentlich 1832 Bd. IV) Untersuchungen über die galvanische Kette mitgetheilt, bei denen er meiner Arbeiten über diesen Gegenstand auf eine für mich sehr ehrenvolle Weise gedacht hat, für die ich ihm hiermit öffentlich meinen Dank zolle. Indess bieten seine Versuche oder vielmehr die von ihm daraus gezogenen Resultate einige Differenzen von den meinigen dar, die sich mehr oder weniger sämmtlich an den Umstand knüpfen, dass nach seiner Ansicht, sowohl zu Anfange der Schliessung, als auch — abgesehen von, der galvanischen Wirkung fremdartigen, Veränderungen der Platten — im Fortschritte der

Schliessung, der Gesammtwiderstand in jeder galvanischen Kette *völlig* durch die Summe des Widerstandes des Schliessungsdrahts und der Leitungsflüssigkeit repräsentirt wird, während nach meiner Bestimmung, bei Vergleichung dieser Summe mit dem Gesammtwiderstande, (die sich beide durch abgesonderte Messungen bestimmen lassen) ein Rest bleibt, den ich Widerstand des Ueberganges genannt habe, der erst mit jenen beiden Widerständen zusammen dem Gesammtwiderstand äquivalent ist, ja der in sehr vielen Fällen bei weitem den grössten Theil dieses Gesammtwiderstandes beträgt.

Es scheint mir in einem, wesentlich für Facta bestimmten, Journale nicht der Ort, auf weitläuftige Discussionen, zu denen dieser Gegenstand nur zu leicht Veranlassung geben könnte, einzugehen; indess kann ich doch im Interesse der Sache nicht umhin zu bemerken, dass ich die aus meinen Versuchen gezogenen Folgerungen bis jetzt keinesweges durch *Ohm*'s Gegenerörterungen für entkräftet ansehen kann. Dieses würde nur dann der Fall seyn, wenn ich die Unanwendbarkeit des, von mir zum Masse der galvanischen Wirkungen für die betrachteten Umstände gewählten, Verfahrens wirklich anerkennen könnte; ist jedoch das Verfahren an sich zulässig und mittelst desselben richtig beobachtet worden: so scheint mir es, lassen diese Versuche keine andere Deutung zu, als ich ihnen gegeben habe, da diese Deutung ja im Grunde nur der Ausspruch der beobachteten Thatsachen selbst, mit Anwendung einer bequemen Benennung dafür, ist *).

*) Ich muss es als einen Beweis der Humanität des Herrn Professors *Ohm* ansehen, dass er, ungeachtet der Ueberzeugung von der Irrigkeit der von mir gezogenen Resultate, doch die Genauigkeit der Versuche, die ihnen zu Grunde liegen, so gut als möglich zu rechtfertigen sucht. Dieses aber scheint mir nicht anzugehen. Wenn *Ohm's* Ansicht die richtige ist, so sind meine Beobachtungen nicht blos ein wenig, sondern *ganz* falsch; denn die Differenz, um die es sich zwischen uns handelt, ist zu gross, um durch leichte Irrthümer der Versuche gedeckt zu werden. Nicht *blos diejenigen* meiner Resultate aber sind dann falsch,

Nun lässt sich allerdings gegen mein Verfahren, die Kraft des Stromes mittelst der Oscillationen einer Nadel zu messen, der Einwand machen, und ist von *Ohm* gemacht worden, dass diesen Oscillationen eine, wenn auch sehr kurze, Zeit erfordern, während welcher eine Veränderung der Kette eintreten kann, welche das Mass afficirt und macht, dass dieses, welches für die Kraft unmittelbar beim Beginne der Schliessung, oder der vorgenommenen Leitungsveränderung, gelten soll, in Wahrheit nur eine Kraft betrifft, die durch eine, von jener Schliessung oder Leitungsänderung erst veranlasste, secundäre Veränderung der Kette schon modificirt worden ist, wodurch mithin jedenfalls die richtige Deutung und Vergleichbarkeit der Versuche gehindert werden würde. Das Statthaben dieser secundären Aenderung ist Thatsache; aber eben so sehr ist Thatsache, dass diese Aenderung nicht plötzlich und mit dem ersten Eintritte der Schliessung vollendet ist, in welchem Fall überdiess *Ohm's* sonst sehr sinnreiches Verfahren ebenfalls unzureichend seyn würde, sondern dass sie fortschreitend geschieht, so dass die späteren Oscillationen der Nadel sich immer mehr im Verhältnisse zur ersten verlangsamen, daher der Mangel an Isochronismus der späteren Oscillationen (von kleinerer Amplitude) mit der ersten oder den ersten Oscillationen auch als Kennzeichen des Stattfindens dieser Veränderung dienen kann, und man, wenn die zweite Oscillation mit der ersten isochronisch ist, sicher wird schliessen können, das durch diese zwei ersten Oscillationen gefundene Mass beziehe sich wirklich auf die erste Anfangskraft der Kette, indem die Veränderung noch nicht Zeit gehabt, einen bemerklichen Werth zu erhalten. Nun lehrt die directe Beobachtung, und es wird *Ohm* nicht

---

welche im Widerspruche mit *Ohm's* Ansichten stehen, sondern auch andere, mittelst desselben Verfahrens gefundene, Gesetze, die sonst in so schönem Einklange mit *Ohm's* Theostehen, müssen es seyn, denn sie müssten in gleichem Grade durch die Irrthümer der Beobachtung afficirt worden seyn.

schwer werden; sich selbst davon zu überzeugen, dass, wenn man die von mir früher erörterten Umstände, welche eine schnelle Wirkungsabnahme begünstigen, nur nicht zu sehr häuft, Ketten von den verschiedensten Umständen sich einrichten lasse, wo nicht nur die ersten zwei, sondern vier, sechs, acht, ja noch mehr Oscillationen kleiner Amplitude vom Anfange der Schliessung in merklichem Isochronismus vor sich gehen, *und nur solche Ketten und nur eine solche Zahl von Oscillationen, innerhalb deren dieser Isochronismus Statt fand, habe ich zum Masse angewandt*, wie diess auch von mir in meiner Schrift angegeben worden ist. Ich gestehe daher, dass ich bis jetzt, bei der ungleich grössern Leichtigkeit meines Verfahrens, dasselbe dem *Ohm*'schen, über dessen Mühseligkeit der Erfinder selbst klagt, immer noch vorziehen möchte, da mir diese Leichtigkeit unter der angegebenen Rücksicht keineswegs auf Kosten der Genauigkeit gewonnen scheint, ja das Achten auf das Stattfinden oder den Mangel von Isochronismus der successiven kleinen Schwingungen zu einer sehr guten Controle der Zulässigkeit des Masses dienen kann; da ferner mein Verfahren in viel grösserm Umfang anwendbar ist, als das *Ohm*'sche, welches wegen der Reaction des die Nadel tragenden Drahts oder Streifens bei schwachen Ketten nicht wohl anwendbar ist, ein Umstand, der gerade in Bezug auf unsere Differenz von grossem Belang ist, da es hier gilt, ein Element durch Messung aufzufinden, was eine Schwächung in die Kette zu bringen vermag, daher, wofern nicht zugleich Widerstand des Drahts und der Flüssigkeit mit Bedacht verhältnissmässig klein eingerichtet werden, am leichtsten in schwachen Ketten, wo es einen grossen Werth erlangt hat, aufgefunden wird. (Vgl. weiterhin.) Wäre überdiess der Vorwurf *Ohm's* gegen mein Verfahren gegründet, dass es durch ein Element von unbestimmter Veränderlichkeit afficirt würde, so dürfte es nicht möglich gewesen seyn, dieselben constanten Grössen durch berechnende Combination so vieler verschiedenen Versuchswerthe, als bei vielen Versuchsreihen mit diesem Verfahren von mir erhalten wurden, im-

mer wieder zu finden, und zwar eben sowohl im ersten Anfang, als im Fortgange der Schliessung *).

*) Um von vielen blos einige Umstände zu erwähnen, welche auf indirecte Art zum Erweise nicht der precären, sondern merklich genauen Unabhängigkeit meines Verfahrens von der Veränderlichkeit der Kette dienen können, wofern es auf die von mir in meiner Schrift über die *Massbestimmungen der galvanischen Kette* beschriebene Weise ausgeführt wird, so geht zuvörderst aus meinen Versuchen hervor, dass Ketten, bei denen die Kupferfläche das Doppelte oder ein beliebiges Vielfache der Zinkfläche beträgt, eine schnellere Veränderung (Wirkungsabnahme) zeigen, als Ketten von sonst gleicher Anordnung, bei denen aber das Verhältniss der Zink- und Kupferflächen das umgekehrte vom vorigen ist. Dessenungeachtet haben sich mir die Anfangskräfte dieser Ketten nach meinem Verfahren bei sehr oft wiederholten Versuchen als *genau* gleich ergeben, da doch, wenn der demselben gemachte Vorwurf begründet wäre, die Afficirung durch die stärkere Veränderlichkeit im ersten Falle eine schwächere Kraft für diesen Fall hätte finden lassen müssen. Ferner, wenn man homogene Zwischenplatten in eine Kette einbringt, so können diese, nach *Ohm's* Voraussetzung, erst dann eine Schwächung bewirken, wenn von der Schliessung unabhängige Veränderungen darin sich ausgebildet haben, weil die Wirkung etwa daran auftretender Spannungen sich wegen entgegengesetzter Richtung von beiden Seiten compensiren müsste. Nun aber zeigen meine Versuche, dass gleich die ersten Oscillationen der Nadel (gewöhnlich mit einigen isochronisch folgenden) bei einer mit Einbringung von Zwischenplatten geschlossenen Kette langsamer, als bei einer ohne solche geschlossenen Kette ist, was sowohl in saurem Wasser als Brunnenwasser bemerklich, aber im letztern viel deutlicher als im erstern ist, nach meiner, aus anderen Versuchen geschöpften, Ansicht, weil der Uebergangswiderstand an den Zwischenplatten sich in wenig eingreifenden Flüssigkeiten grösser findet, als in stark auf die Platten wirkenden; und da meine, auch in diesem Bezug oft wiederholten, Versuche überdiess ergeben haben, dass der Zuwachs des Schwächung, welchen die Kette bei successiver Vermehrung der Zwischenplatten (die Kraft bei jedesmal frischer Schliessung und aufgefrischten Platten gemessen) erfährt, sich durch einen der Zahl der Zwischenplatten

Sollte dessenungeachtet das Verfahren *Ohm's* dem meinigen, in Bezug auf die Ermittelung des fraglichen Punctes, vorgezogen werden, so würde es doch, um meine Resultate für widerlegt zu halten, noch des Experimentum crucis bedürfen, dass wirklich, wenn der Antheil, den der Widerstand der Flüssigkeit und den der Widerstand des Drahts am Gesammtwiderstande hat, jeder für sich mittelst dieses Verfahrens bestimmt worden sind, die Summe beider sich diesem Gesammtwiderstande äquivalent zeigt, welche Ausmittelung nur durch Messung der anfänglichen Kraft der Kette mit verschiedentlichen Abänderungen sowohl des Draht- als des Flüssigkeit-Widerstandes geschehen kann. *Hierin scheint mir der cardo rei zu liegen*, den ich als solchen durch eine grosse Menge von Versuchen ins Auge gefasst habe, die sich in meiner Schrift über die Massbestimmungen der Kette finden, und mir nur durch directe Gegenversuche scheinen entkräftet werden zu können.

In den bisher von *Ohm* angeführten Versuchen scheint mir in der That nichts zu liegen, was die meinigen widerlegt und den eigentlich streitigen Punct auf eine directe Weise zu entscheiden dient. Allerdings steht das Resultat *Ohm's*, dass die von ihm (im N. Jahrb. B. IV. S. 27) z genannte Grösse (nach mir der Zuwachs des Uebergangswiderstands im Laufe der Schliessung) nur einen sehr unbedeutenden Werth erlangen (daher der Kettenwirkung nicht wesentlich seyn) soll, in directem Widerspruche mit den Ergebnissen meiner eigenen Versuche, nach denen von dieser Grösse ein grosser,

---

proportionalen Zuwachs im Leitungswiderstande (keineswegs aber eine Verminderung der elektromotorischen Kraft) repräsentiren lässt, die Berechnung hierbei nach *Ohm's* eigener Weise geführt: so scheint es mir, dass ein Resultat und ein Verfahren wohl einiges Vertrauen verdienen kann, was Gesetzmässigkeiten dieser Art herausstellt. Diese Umstände, zu denen ich leicht mehrere andere fügen könnte, führe ich mit Zutrauen an, weil sie nicht von mir erfunden, sondern gefunden, und zum Theile selbst unerwarte *gefunden* worden sind.

oft der bei weitem grösste, Theil der Wirkungsabnahme *wesentlich* abhängt. Indess scheint aus einer Angabe (a. a. O. S. 140) hervorzugehen, dass sich *Ohm*, unstreitig um nach seinem Verfahren deutliche Anzeigen zu erhalten, meist grossplattiger Apparate zu seinen Versuchen bediente, wo nach meinen eigenen, in dieser Hinsicht dann ganz mit *Ohm* übereinstimmenden, Versuchen, der Werth von z sehr gering ausfallen kann, da nicht nur seine absolute Grösse in jedem Zeitpunct im genau umgekehrten Verhältnisse zur Grösse der erregenden Oberfläche steht, sondern auch seine Vermehrung im Laufe der Schliessung um so geringer und langsamer ist, je grösser diese erregende Oberfläche. Es ist daher wohl erklärlich, wie ich diesen Werth bei einer erregenden Oberfläche von einigen Quadratzollen habe wahrnehmen können, wenn er bei einer Oberfläche von einigen Quadratfussen, wo er, bei übrigens gleichen Umständen, über 100mal kleiner seyn muss, fast verschwindet. Selbst ohne alle genau messenden Versuche, mittelst jedes Verfahrens, was nur überhaupt eine Differenz in der Grösse der Wirkungen deutlich anzuzeigen dient, wird man sich überzeugen können, dass bei einer erregenden Oberfläche von einigen Quadratzollen, nicht blos in saurem, sondern noch deutlicher in Brunnen-Wasser, die Wirkung in späteren Perioden der Schliessung *unverhältnissmässig* weniger durch Vergrösserung der Leitungslänge des Schliessungsdrahtes geschwächt wird, als in den früheren Perioden, so dass Drahtlängen, die, in den früheren Perioden in die Kette gebracht, eine sehr namhafte Schwächung bewirkten, in späteren Perioden die Wirkung der Kette fast umgeändert lassen können, was dünkt mich, nur daher rühren kann, dass die Grösse z so angewachsen ist, dass der Widerstand des Drahtes selbst bei mehrfacher Vervielfältigung dagegen verschwindet. — Was die Grösse betrifft, welche *Ohm* x nennt: so stimmen meine eigenen Versuche mit *Ohm* im Wesentlichen überein. Allerdings habe ich einen sprungweisen Uebergang von der zu Anfange der Schliessung Statt

findenden Kraft A auf die nach einiger Zeit veränderten gefundene Kraft $A-x$ vermuthet; indess liegt, genau genommen, nichts in meinen Versuchen, welches hinderte, statt dessen einen schnellen Uebergang durch *Zwischenstufen* und endliches Stehenbleiben bei der Kraft $A-x$ anzunehmen. Doch muss ich gestehen, dass mir auch hierbei noch einige Zweifel bleiben, welche Ansicht den Vorzug verdiene, was übrigens in Bezug auf unsere wesentliche Differenz ohne Belang ist.

Ich wünsche recht sehr, dass Hr. Prof. *Ohm* diese Bemerkungen, die mir der jetzige Stand der Sache mit sich zu bringen scheint, freundlich aufnehmen möge, und dass sich bald ein Vereinigungspunct für unsere noch Statt findenden Differenzen auf einem Gebiet ergeben möge, auf dem unsere Untersuchungen sonst so sehr Hand in Hand gehen.

Zur Meteorologie.

Ueber Sternschnuppen;

ein Schreiben des Herrn Professors *Benzenberg* in Düsseldorf an den O. B. R. und Professor *Nöggerath* in Bonn *).

Es war im Jahr 1798, als ich mit *Brandes*, der jetzt Professor in Leipzig ist, Beobachtungen über die Sternschnuppen anstellte.

Wir hatten eine Standlinie von 2 Stunden zwischen

*) Mit des Herrn Verfassers Genehmigung mache ich diesen Brief bekannt, weil er die neuesten Ansichten desselben über die Sternschnuppen enthält. Nach einer spätern Mittheilung an mich, hat Hr. Prof. *Benzenberg* die Absicht, nächstens, in Verbindung mit mehreren Freunden, seine früheren trigonometrischen Beobachtungen von Sternschnuppen wieder fortzusetzen.

Nöggerath.

uns, und indess ich in Clausberg beobachtete, ging Herr *Brandes* nach Sesebühl, welches 2 Stunden auf dem Wege von Göttingen nach Cassel liegt. Clausberg liegt nur eine Stunde östlich von Göttingen.

Wir hatten *Bode's* astronomischen Atlas bei uns, um den Weg der Sternschnuppen zwischen die Sterne zu zeichnen. Unser verstorbener Lehrer *Lichtenberg* trat uns das Gartenhaus, welches er vor dem Wernder Thore besass, ab, damit wir des Abends die Sterne kennen lernen konnten, die wir hierzu gebrauchten.

Eine Taschenuhr gab uns die Zeit an, wann eine Sternschnuppe erschienen. Wir hatten sie vorher nach der Sternwarte gerichtet.

Unsere Beobachtungen gingen vom 11. September bis 4. November, wo sie geschlossen wurden. Sechs Nächte setzten wir daran. 170 Sternschnuppen wurden beobachtet, worunter nur 22 gleichzeitig waren.

In folgender Schrift machten wir unsere Versuche bekannt:

Versuche, die Entfernung, die Geschwindigkeit und die Bahnen der Sternschnuppen zu bestimmen, von *J. F. Benzenberg* und *H. W. Brandes*. Hamburg, bei *Friedrich Perthes* 1800.

Die 22 Sternschnuppen, welche wir beobachtet hatten, waren von 1,4 Meilen bis 23 Meilen von der Erde entfernt, und Eine, welche sehr gross war, über 30 Meilen. Sie stand bei unserer kleinen Standlinie in Ungarn im Zenith.

Vier hatten wir vollständig beobachtet, nämlich solche, wo nicht allein der Endpunct, sondern auch der Anfangspunct bezeichnet war, und was sonderbar war, zwei gingen auf die Erde zu; nämlich eine von 17 Meilen Entfernung, wo sie entstand, ging bis zu 11 Meilen, wo sie erlosch, und die andere von 16 Meilen, wo sie entstand, bis zu 10 Meilen, wo sie erlosch.

Zwei aber davon gingen entgegengesetzt. Die eine fing 5 Meilen von der Erde an, und stieg 13 Meilen und

zwar völlig senkrecht, und die andere No. 17 stieg von 5 Meilen bis zu 11 Meilen.

Diess lässt sich nicht erklären. Herr Professor *Brandes* gab im Astronomischen Jahrbuche von *Bode* 1806 (S. 211) eine Abhandlung über die Berechnung der Sternschnuppen, worin er zeigt, dass 16° 12 bei einer scharfen Rechnung 8 Meilen in die Höhe gegangen sey. Der Erlanger Recensent hatte diess bezweifelt.

Man muss daher annehmen, dass es zweierlei Sternschnuppen giebt, die wesentlich von einander unterschieden sind.

Zuerst Atmosphärilien, die sich in unserer Atmosphäre befinden, d h. in einer Höhe von 5 bis 13 Meilen, und die *uns noch völlig unbekannt sind.*

Zweitens, Sternschnuppen oder Feuerkugeln, die vom Monde herrühren, und aus seinen Vulkanen ausgeworfen sind, und vielleicht zum Theile nicht in den Vulkan zurückfallen. Der Mond hat nämlich gar keine Atmosphäre, oder eine, die so dünn ist, dass sie nur in den Thälern liegt. Denn der Mond ist sehr klein, und wenn die Vulkane in der Secunde eine Geschwindigkeit von 8400 Fuss haben, so kommen sie nicht mehr auf den Mond zurück, sondern gehen wie kleine Monde um die Erde.

Nach unserm gegenwärtigen Zustande der Kenntnisse müssen wir diese zwei verschiedenen Ursachen der Sternschnuppen annehmen, *die nichts mit einander gemein haben, als ihr Ansehen.* Nämlich die in unserer *Atmosphäre* und dann die Sternschnuppen *aus dem Monde.* Die Steine aus dem Monde haben 1,2 bis 3 Fuss Durchmesser. Der zu Ensisheim hat 1½ Fuss, und der in Aachen hat 3 Fuss. Es ist natürlich, dass man sie in grosser Entfernung nicht sieht, obschon ihrer vielleicht 100,000 um die Erde gehen.

Wenn sie in die Nähe der Erde kommen, z. B. 10 bis 15 Meilen: so werden sie sichtbar, weil sie dann in unsern Luftkreis kommen.

Aber so wie sie wieder aus den Luftkreisen heraus gehen, so verlieren wir sie, und der Mondvulkan erlöscht, d. h. er wird wieder schwarz, wo wir ihn dann nicht mehr

sehen. So z. B. die Sternschnuppe, die Dr. *Olbers* im Jahr 1829 beobachtete, und wozu ich ihm von Düsseldorf die gleichzeitige Beobachtung schickte; sie war 13 Meilen entfernt von der Erde und sehr gross.

Die Standlinie, die von Bremen bis Düsseldorf ging, war 50 Stunden lang und die Sternschnuppe hatte eine sehr günstige Richtung gegen die Standlinie. Dass die Sternschnuppen zu Zeiten sehr häufig sind, das beweist die Erfahrung von *Brandes*, die er am 6. December 1798 machte. *Brandes* erzählt nämlich:

„Auf meiner Reise nach Göttingen, in mein Vaterland, hatte ich das Vergnügen am Abend des 6. Decbr. 1798, da ich von Harburg aus auf einem offenen Postwagen nach Buxdehude fuhr, eine grössere Anzahl von Sternschnuppen zu sehen, als ich sonst jemals bemerkt hatte. Bald nach Ende der Dämmerung bemerkte ich diess, und, da ich doch sonst keine Beschäftigung hatte, so zählte ich, wie viele in dem kleinen Segmente des Himmels, das ich sitzend bequem übersah, nach und nach erschienen, wobei ich, um nicht erheblich zu irren, am Ende jedes Hunderts nach der Uhr sah, und die Zeit aufschrieb (denn es war hell genug, diess nothdürftig thun zu können). Sie erschienen jetzt so häufig, dass ich, etwa 4 Stunden lang, fast in jeder Stunde gegen 100 zählte, und zuweilen sogar noch mehr; mehrmals erschienen 6 bis 7 in einer Minute. Nachher wurden sie sehr selten, und ich sah die ganze Nacht über nur 480, da ich in den 4 ersten Stunden allein über 400 gezählt hatte. Um mich zu versichern, dass nicht etwa nur eine Gegend des Himmels so reich daran sey, richtete ich meine Aufmerksamkeit bald nach einer, bald nach der andern Gegend, bemerkte aber keinen Unterschied; daher ich wohl behaupten darf, dass an diesem Abende mehrere tausend Sternschnuppen über meinem Horizonte sichtbar gewesen seyn müssen."

Im Jahre darauf (1799) beobachtete sie Herr *von Humboldt* in Cumana in der Nacht von 11. bis 12. November. Nach Herrn *von Humboldt* ist in dieser Nacht eine ähnlich

[illegible]

... die Helligkeit der [illegible] ... Mond verdunkeln.

... Portsmouth [illegible] ... und 21. November [illegible] ... glänzend und schnell ... Der Mond [illegible] ... worden sehen kann ... des Morgens vor [illegible] ... Vollmond ...

... scheint demnach, dass in 24 Stunden wenigstens ... sehen ... denn wir sehen bei Tage ... Stück gefallen, denn wir sehen sie nicht, ausser [illegible] ... Nacht, wir sehen nur die nicht ... So z. B. [illegible] ... die man auch wohl bei Tage sieht ... hat der berühmte Repsold [illegible] ... in Hamburg war, hat der ... und das bei Tage ... Mondkreisen gesehen und das bei Tage.

Alles diess sind Steine von 1, 2 bis 3 Fuss, die aus ... Mondvulkanen in die Höhe geworfen wurden, und die in einer Geschwindigkeit von 8, 9, 10 bis 12,000 Fuss in einer Secunde haben, und die als kleine Monde um unsere ...

*) Vgl. die Zusammenstellung im vorigen Bde. S. 328—341; anderweitige Nachrichten über diese merkwürdige Sternschnuppennacht s. in Baumgartners Zeitschrift 1833 B. II. S. II ... in der Bibl. univers. 1832. Octbr. S. 199—207.

Anzahl von Sternschnuppen gefallen, wie in der Nacht vom 6. December 1798, wo *Brandes* sie beobachtete.

Vom 12. auf den 13. November 1832, so wie vom 19. auf den 20. November desselben Jahres haben wir auch Sternschnuppen in einer ausserordentlichen Menge gesehen.

Vom 12. auf den 13. November 1832 beobachtete Herr *Custodis* von 4 bis 7 Uhr Morgens 267 Sternschnuppen, deren 40 bis 50 von erster Grösse waren. Er ging in den Hofgarten hierselbst, um dort die Erscheinungen besser sehen zu können. An der Erde lag ein Nebel von etwa 150 Fuss hoch. Er kam vom Rheine und hatte mit den Sternschnuppen da oben nichts zu thun *).

Ebenfalls wurden sie am 13. November in Riga gesehen, und so helle, dass der Mond blass und traurig anzusehen war. Den 8. November hatten wir Vollmond und den 15. letztes Viertel, jene Erscheinung war am 13. Man sieht hieran die Helligkeit der Sternschnuppen, die gleichsam den Mond verdunkeln.

In England, z. B. Portsmouth, Sheffields und anderen Gegenden sah man sie am 19. und 20. November. Sie waren, wie immer, glänzend und schnell, und die Pferde eines Postwagens wurden scheu davon. Der Mond war nur 2 Tage vor Neumond, also Morgens vor Sonnenaufgang wenig zu sehen.

Es scheint demnach, dass in 24 Stunden wenigstens 50,000 Stück gefallen, denn sie gehen bei Tage ebenso wie bei Nacht, *nur sehen wir sie nicht*, ausser die sehr grossen, die man auch wohl bei Tage sieht. So z. B. 1801, wo ich in Hamburg war, hat der berühmte *Repsholt* eine im Mittagskreise gesehen und das bei Tage.

Alles diess sind Steine von 1, 2 bis 3 Fuss, die aus den Mondvulkanen in die Höhe geworfen wurden, und die eine Geschwindigkeit von 8, 9, 10 bis 12,000 Fuss in einer Secunde haben, und die als kleine Monde um unsere

---

*) Vgl. die Zusammenstellung im vorigen Bde. S. 328 — 344.; anderweitige Nachrichten über diese merkwürdige Sternschnuppennacht s. in *Baumgartners* Zeitschrift 1833 B. II. S. 11 und *in der Bibl. univers.* 1832. Octbr. S. 189 — 207. *D. H.*

Erde kreisen. Diese sind vielleicht vor 10,000 Jahren bei einem Mondbrand in die Höhe geworfen worden, und gehen seit der Zeit um unsere Erde.

Dass sie zu Zeiten so häufig sind, und zu Zeiten wieder gar nicht, das kann daher kommen, dass sie zu *einem* Mondvulkane gehört haben, der mit einer Geschwindigkeit von 10,000 Fuss in einer Secunde die Steine auswarf, und nahe in derselben Richtung. Sie gehen alsdann nicht wieder auf den Mond zurück, sondern gehen wie kleine Monde, von 1, 2 bis 3 Fuss Durchmesser, um unsere Erde herum.

Diese kleinen Monde bleiben immer beisammen, und daher wird es begreiflich, warum sie in verschiedenen Nächten so häufig gesehen werden. *Brandes* sahe 480 in einer Nacht und *Custodis* 270 in Zeit von 3 Stunden.

Sie gehen in langen Elipsen um die Erde, werden erst sichtbar, wenn sie in der Erdnähe sind, etwa 10 bis 15 Meilen von der Oberfläche der Erde entfernt. Dann gehen sie durch den Luftkreis, der 10 bis 15 Meilen hoch ist, und leuchten alsdann etwa 2 oder 3 Secunden. Das Feuer erlischt nach etwa 1 oder 2 Secunden, und der Mondstein geht in seiner Bahn fort, *und zwar mit einer Geschwindigkeit von* 4, 5 *bis* 6 *Meilen in einer Secunde*; denn so geben es unsere Beobachtungen (S. 83).

Diess ist eine ungeheure Geschwindigkeit, 4, 5 bis 6 Meilen in einer Secunde. Es macht 360 Meilen in einer Minute, 3600 in 10 Minuten, und in einer Stunde 21,600 Meilen. Die Mondsteine gehen also beständig um die Erde herum, und zwar in 29 Tagen. Zu Zeiten aber werden sie doch von der Erde so stark angezogen, dass sie auf die Erde fallen, und als Steinregen gesehen werden. Die, welche so beobachtet wurden, fielen grösstentheils bei Tage, weil des Nachts alle Menschen zur Ruhe sind, sonst würde man sie eben so gut des Nachts als Steinregen fallen sehen; der z. B., den *Biot* beschreibt, von Aigle, kam um Mittag, und der grösste Stein war 17 Pfund schwer. Uebrigens fielen an 2000 Steine nieder. Sie fallen durch unsern Luftkreis und nehmen, wegen des Widerstandes der

Luft an ihrer gewöhnlichen Schnelligkeit ab, welche 4 bis 6 Meilen in einer Secunde ist. Sie gehen dann mit 1 Meile, dann mit 10,000, dann 5000 Fuss, vielleicht auch noch 3000 Fuss in 1 Secunde, wo sie dann auf die Erde fallen, *und sehr heiss sind*, wie z. B. der Stein war, den der Baron *von Hompesch* hatte, und der an einer Ziegelhütte bei Winterszeit aus der Luft gefallen war.

Im Jahr 1801 machten wir, von Hamburg nach Eckwarden im Oldenburgischen, wo damals Herr *Brandes* war, neue Versuche, um die Entfernung und die Bahn der Sternschnuppen zu bestimmen. Wir hatten 14 Meilen zwischen uns Aber der September und October waren zu Sternschnuppen-Beobachtungen äusserst ungünstig, und wir erhielten nur 2. No. 23 war 7,7 Meile von der Erde, und der Endpunct 8,2 Meilen Sichtbar 240 Meilen. No. 24 war 7,1 Meile von der Erde. Der Anfangspunct ist nicht beobachtet. Sichtbar 210 Meilen. Die Anzahl der Sternschnuppen war im Jahr 1801 nur 7 bis 8 in einer Stunde. (S. *Gilbert's* Annalen 1802. Band 10. S. 242).

Ich habe 1802, bei *Fried. Perthes* in Hamburg, folgende Schrift bekannt gemacht: „*Ueber die Bestimmung der geographischen Länge durch Sternschnuppen*, von *J. F. Benzenberg*.

Weil die Sternschnuppen so schnell verschwinden, so lag es sehr nahe, dass man das Verschwinden derselben mit der Tertienuhr an Orten, deren Länge man bestimmen will, z. B. Düsseldorf und Münster, beobachtet und berechnet.

Allein bis jetzt ist noch keine Sternschnuppe zur Bestimmung der geographischen Länge beobachtet worden.

Sternschnuppen, Feuerkugeln und Mondsteine sind daher immer ein und dasselbe. Wenn sie in unsere Atmosphäre kommen, d. h. 10 bis 15 Meilen von der Erde, dann leuchten sie. Kommen sie aber tief in unsere Atmosphäre, so entstehen die Steinregen, wie z. B. der zu Aigle, den *Biot* beschrieben hat.

Was aber die Sternschnuppen sind, die in die Höhe gehen, z. B No. 12, die von 5 Meilen anfing und zu 13 Meilen fortging, das wissen wir nicht. Hierbei müssen wir auch mit *Buxdorf* sagen, der zugleich den Rabbi *Samuel* anführt:

„*Lucida sunt mihi viae coeli, sunt viae urbis Nahardea, excepta stella jaculante, quae quid sit, nescio.*“

Phosphor und Phosphorsäure.

1. *Leichtes Verfahren, dem Phosphor eine schneeweisse Farbe zu geben und in das feinste, Staub ähnliche Pulver zu verwandeln, nebst Versuchen über seine Entzündbarkeit durch Elektricität,*

von

Rudolph Böttger *).

Als *Marggraf* saures phosphorsaures Natron mit Kohle und Chlorblei durchglühte, bekam er bekanntlich einen Phosphor, der, nochmals destillirt, vollkommen weiss war, und, wie *Kastner* vermuthet, das Radical der Pyrophosphorsäure ausmacht. Letzterer erhielt gleichfalls einen mehrere Wochen lang tropfbar und durchsichtig bleibenden Phosphor durch Erhitzung des gewöhnlichen Phosphers in Aetzkalilauge. Mir lag nun daran, zu erfahren, ob, und unter welchen Umständen, dieser Phosphor auch noch nach seinem Erkalten und Festwerden seine Durchsichtigkeit eine Zeitlang behalte oder nicht. Ich stellte zu dem Ende die mannigfaltigsten Versuche an, und gelangte zu folgenden, nicht ganz uninteressanten Resultaten.

Erhitzt man alten, lange in Wasser aufbewahrten, oder rohen, nicht destillirten Phosphor in einer Auflösung von Kali causticum in *Alkohol* von etwa 70 bis 80 p. C.: so entfärbt er sich innerhalb einiger Minuten, während das Oxydul oder Hydrat**), unter Entwickelung von gekohltem (unentzündlichen) Phosphorhydrogen, aufgelöst wird, vollkommen, und erscheint als eine durchsichtige, wasserhelle, dem Schwefelalkohol ähnliche, Masse. Wird dieser flüssige Phosphor unmittelbar aus der heissen Lauge bei mittle-

*) Vgl. Bd. III. S. 375.

**) Vgl. Bd. V. S. 449 ff.

rer Temperatur auf Löschpapier geschüttet, so bleibt er einige Minuten hindurch flüssig, erhärtet aber, sobald die ihm noch anhängende Lauge in's Papier gedrungen, und besonders schnell, wenn er mit einem Eisenstäbchen berührt wird; zerfliesst jedoch, gerade wie der, nicht mit Kohle behandelte, gewöhnliche Phosphor, von Neuem, wenn er mit Schwefelblumen bestreut und etwas gedrückt oder mit Papierfäserchen vermengt wird, und entzündet sich dann nicht selten bei einer Temperatur von + 16 bis 20° R. Wird er *unter der Lauge* aufbewahrt, so bleibt er bei *mittlerer* Temperatur mehrere Wochen hindurch flüssig, erhärtet aber in derselben nach längerem Liegen, und schnell bei etwa — 2° R., und schmilzt dann erst wieder bei einer Temperatur von + 36° R. Hat man den Phosphor in der eben erwähnten Lauge so stark erhitzt, dass er durchsichtig erscheint, und man entfernt vorsichtig, damit der flüssige Phosphor nicht mit aus dem Glase schlüpfe, die ihn umgebende Lauge, schüttet sodann schnell *möglichst kaltes* Quellwasser darauf: so erhärtet er plötzlich, verliert augenblicklich seine Durchsichtigkeit, bekommt auf der Oberfläche bisweilen zarte Risse und erscheint *schneeweiss*, lässt sich unter kaltem Wasser leicht zerbröckeln, und zeigt beim Zerdrücken sehr deutlich ein krystallinisches Gefüge. Je plötzlicher er im Wasser erkaltet, desto spröder ist er, dessgleichen, wenn er mit Wasser von etwa 10 bis 12° R. übergossen und sodann mit einem Eisenstäbchen berührt wird. Hatte sich der flüssige Phosphor vielleicht durch Schütteln in Kügelchen verwandelt, so bedarf es blos der Berührung einer einzigen Kugel, und die ganze Phosphormasse erhärtet, wie durch einen elektrischen Schlag, augenblicklich*). Lässt man dagegen den flüssigen Phosphor in Wasser von mittlerer Temperatur *langsam* erkalten, indem man *nach* und *nach* etwas kälteres hinzuschüttet, so bekommt man einen schneeweissen, hin-

*) Auch der, unter gewissen Umständen erkaltende, geschmolzene Schwefel behält manchmal die tropfbare Form mehrere Tage hindurch bei, erstarrt aber bei jeder Berührung plötzlich (*vgl. Jahrb. B.* XVII. S. 234).

sichtlich seiner Consistenz, dem gebleichten Wachse vollkommen ähnlichen, Phosphor, der gar nichts zu wünschen übrig lässt, und den man am besten in einem schwarz angestrichenen, *ganz* mit destillirtem Wasser angefüllten Glase zum Gebrauch aufbewahrt. — Erhitzt man den gewöhnlichen röthlichen Phosphor in der Lauge nicht so lange, bis er wasserhell ist, sondern nimmt ihn schon früher heraus, und spült ihn mit kaltem Wasser ab, so erhält man einen glänzend *gelben* Phosphor, der, je nachdem er plötzlich oder nach und nach abgekühlt, undurchsichtig oder durchscheinend ausfällt.

Wird der in der Lauge vollkommen gereinigte Phosphor wiederum unter *Wasser* geschmolzen: so scheint sich auf seiner Oberfläche eine Art von Suboxyd (oder Hydrat) zu bilden, in Gestalt einer zarten grauweissen Decke, die sich mit einem Eisenstäbchen leicht entfernen lässt, und wobei jedesmal, wie beim geschmolzenen Blei, eine neue zum Vorscheine kommt, sobald die alte hinweggenommen wird, so dass auf diese Weise die ganze Phosphormasse in diesen grauweissen, äusserst leichten und im Wasser herumschwimmenden Körper verwandelt werden kann, der ausserhalb des Wassers fast eben so entzündbar ist, als der gewöhnliche Phosphor.

Einen *wasserhellen festen* Phosphor erhält man bisweilen, wenn man den in der Alkohollauge vollkommen gereinigten Phosphor in einer mit *Wasser* bereiteten Kalilauge von Neuem stark erhitzt, nach etwa 3 Minuten von der Lauge befreit, und sodann mit möglichst kaltem Wasser mehrmals übergiesst. Je reiner er aus der Alkohollauge kommt, desto heller wird er, obwohl das Gelingen dieses Präparates von mancherlei anderen, mir zur Zeit noch unbekannten Ursachen abzuhängen scheint. Oft gelang es mir, ihn auf vorerwähnte Weise *wasserhell*, bisweilen aber nur *durchscheinend weiss*, darzustellen. — Im Compressionsfeuerzeug entzündet er sich, wie der gewöhnliche Phosphor, bei einem ganz geringen Stoss augenblicklich.

Phosphorsulphuride in allen möglichen Verhältnissen erhält man äusserst leicht, ohne dass man, wie diess beim Schmelzen des Phosphors mit Schwefel unter *Wasser* bisweilen geschieht, während des Experimentirens, eine Verpuffung zu befürchten hätte, wenn man zu dem gereinigten, in der *Alkohollauge* befindlichen Phosphor Schwefelblumen schüttet, die Lauge etwas erhitzt, und das Gemisch mit einem Holzstäbchen fleissig umrührt. Eine Verbindung von gleichen Gewichtstheilen Phosphor und Schwefel giebt ein Gemisch, das bei mittlerer Temperatur, unter Wasser aufbewahrt, *fortwährend flüssig* bleibt, beim Schmelzpuncte des Eises *erhärtet*, bei ungefähr + 9° R. wiederum flüssig wird, wie Quecksilber fliesst, sehr leicht entzündlich ist, und unter *schwacher Verpuffung* verbrennt. Fügt man zu diesem Gemisch unter Wasser eben so viel Schwefelalkohol, so verbindet sich derselbe augenblicklich mit dem Phosphor, das Gemisch wird flüssiger, der Schwefel wird grösstentheils aus seiner vorigen Verbindung ausgeschieden, und sinkt mit etwas Phosphor verbunden zu Boden.

Um den gereinigten, schneeweissen Phosphor zum medicinischen Gebrauch, oder zum Auflösen in Aether- und Oelarten, geeigneter zu machen, ist es mir gelungen, ihn in das allerzarteste, Staub ähnliche Pulver zu verwandeln. Das Verfahren dabei ist äusserst einfach, und man erreicht damit seinen Zweck weit vollkommner, als wenn man nach der kürzlich von *Casaseca* empfohlenen Methode *), den Phosphor mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. zu schütteln, verfährt. Man bringt zu dem Ende den wohlgereinigten Phosphor in einen, fast bis zur Hälfte mit frischem *Urin* angefüllten, etwa 1 Zoll weiten und etwas hohen, mit flachem Boden versehenen Glascylinder, erhitzt dessen Boden langsam über einem Lämpchen bis der Phosphor zerfliesst, entfernt hierauf das Lämpchen, rührt den Phosphor mittelst eines, durch den das Glas verschliessenden und in der Mitte durchbohrten Holzdeckel führenden,

---

*) *Journ. de Pharm.* B. XVI. S. 202.

kleinen Quirls tüchtig um, und lässt nach Verlaufe von etwa 1 oder 2 Minuten, während man zu quirlen fortfährt, durch eine zweite Person *nach* und *nach* den ganzen übrigen Raum des Glascylinders mit *möglichst kaltem* Wasser anfüllen. Der mit Wasser gemischte Urin erscheint jetzt, von den in ihm herum schwimmenden, durch das hinzugeschüttete Wasser fest gewordenen, Phosphortheilchen, milchig. Man überlässt jetzt das Ganze der Ruhe, die schneeweissen Phosphortheilchen von krystallinischem Ansehen sinken nach und nach zu Boden, durch vorsichtiges Abgiessen entfernt man das urinhaltige Wasser, wäscht überdiess den Phosphor noch ein paar Mal mit kaltem Wasser ab, und bewahrt ihn, am Besten in einem mit destillirtem Wasser vollgefüllten Glas, an einem möglichst kühlen Ort auf. Das Präparat fällt verhältnissmässig desto feiner aus, je weniger Phosphor man anwendet. Zu kleineren Versuchen eignet sich jedes Arzeneigläschen mit engem Hals, in welchem man den Phosphor mittelst eines Holzstäbchens umrührt.

In mehreren Handbüchern der Physik und Chemie liest man, dass Phosphor auch sehr leicht durch Elektricität entzündet werden könne, ohne dass das dabei zu beobachtende Verfahren näher erörtert worden wäre. *Lichtenberg* sagt auch einmal unter anderen an einer Stelle *): „Es wäre zu versuchen, ob sich der Phosphor nicht auch an ausströmenden Spitzen entzünde, wenn man einen Halbleiter dazwischen brächte. Ich sollte fast denken, der andere Theil dabei müsste aber vollkommen leiten." — Bisweilen gelang es mir, Phosphor durch Elektricität zu entzünden, bisweilen aber auch nicht, ohne anfangs im Stande gewesen zu seyn, den Grund des Misslingens angeben zu können. Da ich nun über diese Erscheinung nirgends eine Erklärung fand, so beschloss ich, selbst Versuche in dieser Beziehung anzustellen, und gelangte zu folgenden Resultaten, die vielleicht zu weiterm Nachdenken über diesen Gegenstand führen können.

*) Im IX. Bande seiner *vermischten Schriften*. Götting. 1806.

Zu sämmtlichen Versuchen bediente ich mich des gereinigten, in Körner von der Grösse eines Stecknadelknopfes verwandelten Phosphors, ferner einer Leidener Flasche von 1 Fuss Belegung, eines zweischenklichen, mit einem gläsernen Griffe versehenen Ausladers, dessen Arme in die feinsten Spitzen, über welche Kugeln geschraubt werden konnten, endigten, und einer Kette, deren eines Ende an die äussere Belegung der Flasche befestigt, das andere aber in eine feine durch ein Glasröhrchen geleitete Stahlnadel, über welche gleichfalls eine Kugel geschraubt werden konnte, auslief. Ausserdem bemerke ich, dass, wenn die Versuche gelingen sollen, man darauf achten müsse, nicht zu spröden, noch viel weniger rissigen Phosphor anzuwenden, ihn kurz vor dem Gebrauche mittelst feinen Löschpapiers gehörig abtrockene, und die feine Spitze des Ausladers, oder die durch das Glasröhrchen geleitete Stahlnadel, auf welche der Phosphor befestigt werden soll, nicht tiefer, als bis etwas über die Mitte des Phosphors hinaus, einführe.

I. Steckte ich den Phosphor auf die mit dem äussern Belege der positiv oder negativ geladenen Flasche in *unmittelbarer* Verbindung stehende Stahlnadel, entladete hierauf die Flasche mittelst des in Kugeln sich endigenden Ausladers, so, das die + oder — *E* aus der Kugel der Flasche auf die eine des Ausladers *überzuschlagen* genöthigt war, während ich gleichzeitig die mit dem Phosphor versehene Spitze der Stahlnadel der andern Kugel des Ausladers näherte: so ward der Phosphor *nicht* entzündet, wohl aber bisweilen durch den Schlag zerbröckelt umhergeworfen. Aenderte ich den Versuch dahin ab, dass ich, anstatt dem Phosphor die Kugel des Ausladers zuzuwenden, dessen Spitze ihm zukehrte: so ward der Phosphor gleichfalls *nicht* entzündet. Eben so wenig erfolgte eine Entzündung, wenn ich den Phosphor, anstatt auf die Spitze der Stahlnadel, auf die eine Spitze des Ausladers steckte, und derselben *gleichzeitig* die mit dem äussern Belege communiciren-

de, entweder in eine Kugel, oder Spitze in eine endigende, Stahlnadel näherte. Es fand also niemals eine Entzündung des Phosphors Statt, wenn der elektrische Funke genöthigt war an 2 verschiedenen Stellen überzuspringen. Taf. I. Fig. 1. *a b c d* sind die mit + oder — Elektricität geladenen Flaschen, *e e e e* ist der in Kugeln oder Spitzen auslaufende Auslader, *f f f f* die durch ein Glasröhrchen geleitete und mit dem äussern Belege der Flasche communicirende Stahlnadel, *i i i i* das Phosphorstückchen.

II. Fand beim Entladen der Flasche keine Unterbrechung zwischen der einen Kugel des Ausladers und der mit dem innern Belege communicirenden Kugel der Flasche Statt, d. h. legte ich die Kugel des Ausladers *unmittelbar* an die Kugel der Flasche und verfuhr übrigens genau wie auf vorerwähnte Weise: so ward der Phosphor, wenn die Flasche mit *positiver* Elektricität geladen, und derselbe, wie in Fig. 2 *a* und *b*, auf die mit dem äussern Belege communicirende *Stahlnadel* gesteckt, diese aber schnell der Kugel oder Spitze des Ausladers genähert wurde, jedesmal *entzündet*; steckte ich ihn dagegen auf die eine Spitze des *Ausladers*, so ward er, mochte ihm die Kugel oder Spitze der Stahlnadel genähert werden, wie in Fig. 2 *c* und *d*, bei *voller* Ladung *niemals*, wenn die Flasche jedoch mit einem einzigen, ganz schwachen, etwa 1 Zoll langen Funken geladen war, *jedesmal entzündet*.

Lud ich die Flasche mit *negativer* Elektricität, so fand gerade das Gegentheil Statt, d. h. der Phosphor wurde, wenn er, wie in Fig. 2. *a* und *b*, auf die mit dem äussern Belege communicirende *Stahlnadel* gesteckt war, bei *voller* Ladung *nicht entzündet*, dagegen *jedesmal entzündet*, wenn er, wie in Fig. 2. *c* und *d*, auf die Spitze des *Ausladers* gesteckt, oder die Flasche, wie in dem vorigen Versuche, nur mit einem einzigen schwachen Funken geladen war. —

Eine sonderbare Erscheinung bleibt es immer, dass der Phosphor *niemals* auf die unter Nro. I angeführte

Weise entzündet wurde, dagegen die Entzündung bei *voller* Ladung der Flasche mit *positiver* Elektricität auf die unter Nro. II angeführte Weise *stets* erfolgte, wenn der Phosphor mit dem *negativen Belege*, und bei *negativer* Ladung, wenn der Phosphor mit der *negativ geladenen Kugel der Flasche* communicirte, im umgekehrten Fall aber *niemals* Entzündung stattfand, wohl aber, wenn die Flasche mit einem äusserst schwachen, aus dem Conductor der Maschine gezogenen Funken geladen war. — Meine überaus beschränkte Zeit erlaubt es nicht, ausführlichere Versuche hierüber anzustellen, aber zu wünschen wäre wohl, dass es irgend Jemand gefallen möchte, das hier meist nur Angedeutete näher zu prüfen und Ausführlicheres darüber mitzutheilen.

Mühlhausen, den 27. Januar 1833.

---

2. *Neues Verfahren die Phosphorsäure in der phosphorsauren Alaunerde, in dem phosphorsauren Eisenoxyd und in ähnlichen Verbindungen nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen,*

von

F. J. Otto.

So wenig schwierig es ist, in den durch Wasser auflöslichen Salzen die Phosphorsäure nachzuweisen, so leicht ferner im Allgemeinen die Verbindungen dieser Säure mit den Oxyden der schweren Metalle durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerlegt werden können, so umständlich ist das Verfahren, welches man zur qualitativen und quantitativen Bestimmung anwenden muss, wenn die Phosphorsäure an Erden gebunden auftritt.

Die phosphorsauren Erden, und vorzüglich die am häufigsten vorkommenden basischen, zeigen bekanntlich in den physischen und chemischen Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit mit den reinen Erden, dass *man stets durch* eine genaue Prüfung die Gegenwart der

Phosphorsäure in den ersteren, oder die Abwesenheit derselben in den letzteren darthun muss.

Wie wenig scharf aber früher die Methoden waren, deren man sich zu diesen Prüfungen bedienen musste, geht am Besten daraus hervor: dass selbst ausgezeichnete Chemiker phosphorsaure Erden für die reinen Basen nahmen, ja dass sie zuweilen in diesen Verbindungen eine neue Erde vor sich zu haben glaubten.

Fuchs zeigte im Wavellit einen Gehalt von mehr als 30 Procent Phosphorsäure, mittelst einer Scheidungsmethode, durch deren Auffindung allein schon er sich den Namen eines scharfsinnigen Analytikers gesichert hat; seine Art und Weise, die Alaunerde von der Phosphorsäure durch kieselsaures Kali zu trennen, wird besonders zu quantitativen Bestimmungen beider Körper ganz ausgezeichnet bleiben.

Dem Urtheile Sachverständiger überlasse ich, ob auch durch das hier sogleich anzuführende Verfahren, die Phosphorsäure aufzufinden, sie mag vorkommen in Verbindung mit Alaunerde und ähnlichen Erden, mit Eisenoxyd und ähnlichen Oxyden, oder sie mag auch nur in geringer Menge in diesen Verbindungen die reinen Basen begleiten, der analytischen Chemie ein wünschenswerther Beitrag gegeben worden ist.

Bekannt ist die Thatsache, dass Weinsäure die Fällung vieler Basen, unter anderen namentlich der Alaunerde und des Eisenoxydes durch Ammoniak verhindert. Nach einem Zusatze von Weinsäure werden aber auch die in Säuren gelöste phosphorsaure Alaunerde und das phosphorsaure Eisenoxyd durch Ammoniak nicht abgeschieden. *Giebt man aber zu diesen ammoniakalischen Flüssigkeiten eine Auflösung von Ammoniumtalciumchlorid: so fällt die Phosphorsäure in der bekannten Verbindung mit Ammoniak und Talkerde als zwei Drittel phosphorsaure Ammoniak-Talkerde vollständig nieder.* Ist nur sehr wenig Phosphorsäure vorhanden, so entsteht der Niederschlag nicht so schnell, als in einer Flüssigkeit, die keine Weinsäure enthält; er stellt sich aber

binnen kurzer Zeit und nach einigem Bewegen der Flüssigkeit mittelst eines Glasstabes gewiss ein.

Das Ammoniumtalciumchlorid bereitet man sich leicht dadurch, dass man zu einer mit viel Chlorwasserstoff vermischten Auflösung von Talciumchlorid Ammoniak etwas im Ueberschusse hinzugiebt.

Die Aehnlichkeit, welche die Beryllerde, Yttererde und Thorerde mit der Alaunerde zeigen, lässt schon die Vermuthung zu, dass auch in den phosphorsauren Salzen dieser Erden die Phosphorsäure in angeführter Weise nachgewiesen werden kann. Die Bestätigung dieser Vermuthung muss ich indess Anderen überlassen, oder für spätere Versuche aufsparen, da mir jetzt diese Erden im reinen Zustande nicht zu Gebote stehen.

Die Fällung des phosphorsauren Kalkes durch Ammoniak wird von der Weinsäure nicht vollständig verhindert, wie es sich vorher sehen liess, und ist die Flüssigkeit sehr concentrirt, so fällt weinsaurer Kalk mit nieder. Hat man daher neben der Alaunerde und dem Eisenoxyde phosphorsauren Kalk, wie es meist bei den Niedersohlägen durch Ammoniak in den Säureauszügen der Fall ist, so muss man den Kalk vorher durch kleesaures Ammoniak, oder durch Schwefelsäure und Alkohol entfernen.

Dem Analytiker wird vorläufig diese kurze Notiz genügen. Die weitere Ausführung der Anwendbarkeit dieses Verfahrens, die Phosphorsäure in den genannten Verbindungen aufzufinden und zu bestimmen, spare ich für die Zeit, zu welcher meine Versuche über das Verhalten der phosphorsauren Salze einiger Erden und Oxyde beendet seyn werden, und bemerke nur noch schlüsslich, dass ich durch dasselbe die Phosphorsäure in mehreren Brunnenwässern Braunschweigs leicht aufgefunden und quantitativ bestimmt habe. Das Wasser wurde mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag in Säuren aufgelöst, der Kalk durch kleesaures Ammoniak entfernt, die getrennte Flüssigkeit mit etwas Weinsäure versetzt und nun Ammoniumtalciumchlorid zugegeben. Zur Prüfung

des erhaltenen Niederschlages wurde derselbe durch verdünnte Salpetersäure aufgenommen, diese Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und nun mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt. Es entstand dadurch der ausgezeichnete dottergelbe Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd; derselbe verschwand aber auf Zugabe eines Ueberschusses von Ammoniak sofort, und an seiner Stelle kam nun der eben so charakteristische Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde wieder zum Vorschein.

Directe Versuche haben mir bestätigt, dass der phosphorsaure Kalk in Kohlensäure, wie in einer andern Säure, mit ziemlicher Leichtigkeit sich auflöst. Es ist diess eine Erscheinung, welche für die Agriculturchemie von Wichtigkeit ist, und deren auch schon *Sprengel* in seiner Chemie für Landwirthe Erwähnung thut. Sie ist aber auch von Interesse für die analytische Chemie, indem sie zeigt, dass man bei der Fällung eines Säureauszuges durch doppeltkohlensaures Natron oder durch einfachkohlensaures Natron, in der Kälte, nicht alle Phosphorsäure im Niederschlag erhält, sondern dass man eine nicht unbedeutende Menge derselben in der Flüssigkeit aufzusuchen hat *).

---

*) Der bekannte Umstand, dass die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde im reinen Wasser nichts weniger als ganz unauflöslich ist, dürfte indess bei dem oben angegebenen, übrigens gewiss recht zweckmässigen, Scheidungsverfahren durchaus nicht unbeachtet bleiben. *D. H*

Zur Krystallographie.

Bemerkungen über das diklinoëdrische und triklinoëdrische Krystallsystem,

von

Fr. von Kobell.

Mitscherlich *) hat am unterschwefeligsauren Kalk ein Krystallsytem entdeckt, welches in der Mitte zwischen dem monoklinoëdrischen *Naumann's* (klinorhombischen) und triklinoëdrischen (klinorhomboïdischen) steht. Es hat mit den Formen des erstern den horizontalen Querschnitt, einen Rhombus oder ein Rectangulum gemein; mit dem letztern aber eine rhomboïdische Endfläche, welche mit den Flächen des verticalen Prisma's nicht einerlei stumpfe Neigungswinkel, wie die Endfläche eines Hendyoëders, sondern zweierlei bildet. Wenn irgend eine Krystallform die Erkenntniss einer Analogie der Axenanordnung zwischen dem monoklinoëdrischen und triklinoëdrischen Systeme möglich macht, so ist es eine solche, welche diesem Zwischensystem angehört. Es ist daher von Wichtigkeit, den Zusammenhang des monoklinoëdrischen und diklinoëdrischen Systems aufzusuchen und dann weiter auf das triklinoëdrische zu schliessen.

Die nachstehenden Bemerkungen mögen einen Beitrag zu dieser Untersuchung abgeben.

Wenn wir die Gestalten des monoklinoëdrischen Systemes mit denen des rhombischen vergleichen: so dringt sich uns die Vorstellung auf, dass im Hendyoëder die eine Hälfte der gleichartigen Flächen einer Rectangulärpyramide verschwunden ist, und dass die sogenannten augitartigen

*) *Poggendorff's* Ann. B. VIII. S. 427.

Zuschärfungsflächen als die Hälften von Rhombenpyramiden erscheinen, mit einem Worte, es kündigt sich das monoklinoëdrische System als die hemiëdrische Abtheilung des rhombischen an, wenigstens wenn wir es nur vom mathematischen Gesichtspunct aus betrachten wollen. Wir beziehen daher, wie dieses *Weiss* zuerst gethan hat, die Flächen dieses Systemes, wie die des rhombischen, auf ein rechtwinkliches Axenkreutz und die augitartigen Paare wird man zweckmässig bestimmen können, wenn man die Dimensionen der Rhombenpyramide angiebt, von welcher sie abstammend gedacht werden. Die Berechnung geschieht sehr einfach durch die Formel

$$\text{tang } b = \frac{\text{tang } \beta \cos \alpha}{R}$$

wo β = dem halben Zuschärfungswinkel und α = der Neigung der Zuschärfungskante zur verticalen Axe ist; b giebt den halben spitzen oder stumpfen ebenen Winkel der Basis der Pyramide.

In dem Falle, wo sich mit den augitartigen Zuschärfungsflächen ein verticales rhombisches Prisma combinirt, dessen horizontaler Querschnitt mit der berechneten Basis der zugehörigen Pyramide identisch ist, bilden die augitartigen Flächen mit diesem Prisma horizontale Combinationskanten, und es entsteht die eigenthümliche Gestalt, welche ich Disphenoëder *) genannt habe. Solche Disphenoëder finden sich in der Natur am Augit und an der Kupferlasur **); sie stehen in einiger Verbindung mit den Hendyoëdern, und dienen für die Ableitung und Bezeichnung aller augitartigen Flächen, sowie der Endflächen des ganzen Systemes. Diese Disphenoëder sind aber auch sehr geeignet, im diklinoëdrischen Systeme den mathematischen Grundcharakter des monoklinoëdrischen nachzuweisen. Wenn nämlich die linke oder rechte der Endflächen eines Disphenoëders durch Ausdehnung der übrigbleibenden verschwindet: so entsteht ein rombisches Prisma mit rhom-

---

*) *Poggendorff's* Ann. B. XX. St. 3. S. 404

**) Dieses Jahrb. B. IV. H. 7. S. 418.

les ihrer Flächen, das Ansehen von hemiëdrischen bekommen haben. Mathematisch aber sind die einen von den anderen nicht unterscheidbar, nur in gewissen Combinationen wird der Unterschied angedeutet, ihn zu erweisen, hat man nöthig, den physikalischen Charakter der Flächen zu erforschen.

Gemäss diesen Betrachtungen, hätten wir wohl mehr Krystallsysteme zu unterscheiden, als gegenwärtig wirklich unterschieden werden; doch mag es gleichgültig seyn, einige dieser Systeme nur als Unterabtheilungen derjenigen anzusehen, woraus sie mathematisch durch Hemiëdrie und Tetartoëdrie hervorgehen, oder sie als selbstständig aufzustellen, wenn nur ihr Charakter dabei nicht verloren geht. Diese Abtheilungen sind zuerst von *Weiss* gemacht worden und finden in allen späteren Beobachtungen ihre Rechtfertigung.

Was nun die Gestalten des diklinoëdrischen Systemes betrifft: so ist nach dem Gesagten kar, dass sie auf eine ähnliche Weise, wie die des monoklinoëdrischen Systemes bestimmt und auf rechtwinkliche Axen bezogen werden können. Als Stammform wird sich ein Disphenoëder mit der Hälfte der Endflächen annehmen lassen. Diese Form können wir zweckmässig als eine selbstständige ansehen, um nicht nur auf den mathematischen Grundcharakter des Systems, sondern auch auf die Erscheinungsweise der Flächen dadurch hinzudeuten, wie denn auch im monoklinoëdrischen Systeme schicklich eine andere Form zur Grundgestalt gewählt wird, als eine Rhombenpyramide. Man kann diese Stammform des diklinoëdrischen Systemes *Diklinoëder* nennen und sie mit D' oder $'D$ bezeichnen, je nachdem man die Endfläche als rechts oder links geneigt ansieht, was an sich gleichgültig, wohl aber für die abgeleiteten Flächen von Bedeutung ist. Die Endflächen lassen sich auf folgende Weise berechnen. Es sey Taf. I. Fig. 6 ein diklinoëdrisches Prisma, wo P die Endfläche, M und M' die Seitenflächen sind, und es seyen die Neigungswinkel von $P : M$, $P : M'$ und $M : M'$ gegeben: so berechne man,

nach den bekannten Formeln für die schiefwinklichen sphärischen Dreiecke, den ebnen Winkel o. Nun denke man sich durch die Gestalt eine verticale Ebne gelegt, welche den Neigungswinkel von M: M' halbirt: so wird die Linie, in welcher sie die Endfläche P scheidet = der einen Diagonale x von P = der Zuschärfungskante des augitartigen Paares, wovon P die Hälfte ist. Der spitze Neigungswinkel aber, welchen diese Ebene mit der Endfläche P bildet, ist die Hälfte des Winkels, unter welchem P zu seiner Gegenfläche geneigt wäre, wenn diese mit vorkäme. Für die weitere Rechnung hat man nun in dem sphärischen Dreieck in Fig. 6:

$b = P$: M
A = dem oben berechneten ebenen Winkel o und
$c = \frac{1}{2}\, M$: M'

Hieraus findet sich a = dem halben Neigungswinkel der Flächen des augitartigen Paares, wovon P die Hälfte, oder auch seinem Complement zu 180°.

B aber giebt die Neigung der Diagonale oder Kante x zur Seitenkante oder zur Axe. Man hat nun alle Data, welche die Bestimmung von P in Beziehung auf drei rechtwinkliche Axen möglich machen; denn diese Bestimmung geschieht unmittelbar nach der Formel, welche oben für die Endflächen des Disphenoëders angegeben wurde.

Wenn man auf eine ähnliche Weise, wie beim Hendyoëder und Disphenoëder, mit a die halbe Hauptaxe eines Diklinoëders Fig. 3 bezeichnet, mit b und c die halben Diagonalen des rhombischen Querschnitts, und b, welches die vorderen und hinteren Endkanten des verticalen Prismas trifft = 1 setzt: so kann man in den von *Weiss* gebrauchten Ausdrücken die Flächen bezeichnen.

Die Angabe von links und rechts bei den Endflächen bestimmt sich nach der Stellung des zur Stammform gewählten Diklinoëders.

Wenn man auf diesem Wege die Fläche P des un-

terschwefeligsauren Kalkes berechnet, so ergiebt sich dafür der Ausdruck:

$$a : b : c = 0,3098 : 1 : 2,0165$$

Wir bringen also die Endfläche P mit einem verticalen rhombischen Prisma von 127° 14′ 50″ in Combination, mit dessen einer Seitenfläche sie horizontale Combinationskanten hervorbringt. Diese Gestalt, ein Diklinoëder, kann man mit D' bezeichnen, wenn man die Endfläche als rechts für den Beobachter liegend ansieht.

Im monoklinoëdrischen Systeme wäre D das entsprechende Disphenoëder, welches das gleichartige Gegenstück der Endfläche P enthielte. Fände sich am Diklinoëder dieses Gegenstück, so hätte man D' $'D$ oder besser $'D'$ zu schreiben, denn es wären die Endflächen als zweierlei anzusehen.

Da die Diklinoëder, wie die Disphenoëder, selten mit allen ihren Flächen vorkommen: so müssen die Endflächen und Seitenflächen durch Zeichen unterschieden werden. Bei den Disphenoëdern des monoklinoëdrischen Systemes kann dieses durch $m\overset{\infty}{H}n$ und ∞Hn geschehen; und dieselben Zeichen liessen sich bei dem Diklinoëder gebrauchen, nur müsste bei $m\overset{\infty}{H}n$ das halbe Vorkommen, und zwar die links oder rechts bleibende Fläche, angezeigt werden. Da sich diese Zeichen aber zunächst auf das Hendyoëder beziehen, welches im diklinoëdrischen Systeme wahrscheinlich nicht vorkommt: so lässt sich die Bezeichnung vielleicht so geben, dass man $m\overset{\infty}{D}'n$ oder $m\,'\overset{\infty}{D}n$ für die Endflächen schreibt, und ∞Dn für die Seitenflächen eines Diklinoëders. Wenn also am unterschwefeligsauren Kalke D' als Stammform gewählt und durch $a : b : c = 0,3098 : 1 : 2,0165$ bestimmt ist, so werden die Flächen Fig. 4:

$M = \infty D\frac{2}{5} =$		$\infty a : b : \frac{2}{5}\, c$
$a = \infty \bar{D} \infty =$		$\infty a : b : \infty c$
$b = \infty \ddot{D} \infty =$		$\infty a : \infty b : c$
$P = \overset{\infty}{D}{}' =$	r	$a : b : c$
$i = \overset{\infty}{D}{}'\frac{1}{14} =$	r	$a : b : \frac{1}{14}\, c$
$g = ({}'\overset{\infty}{D}\frac{1}{12}$ *$) =$	l	$a : b : \frac{1}{12}\, c$
$c = 6\, \overset{\infty}{D}{}' =$	r	$6\, a : b : c$
$f = (4\, \overset{\infty}{D})' =$	r	$4\, a' : b : c$

(Fortsetzung folgt.)

Zur organischen Chemie.

Zusammenstellung der neuesten wichtigsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie,

von

Ad. Duflos.

I. *Benzoyl und dessen Verbindungen.*

Die von den Herren *Liebig* und *Wöhler* gemeinschaftlich unternommene Untersuchung des blausäurefreien ätherischen Bittermandelöles, wovon im N. Jahrbuche B. VI. S. 103 einige, aus den *Ann. de Chimie* entlehnte, Hauptresultate mitgetheilt wurden, hat zu Entdeckungen geführt, welche für die Theorie der chemischen Constitution orga-

*) Vielleicht ist g das Gegenstück von i, da die Werthe von n einander sehr nahe liegen.

nischer Körper von äusserster Wichtigkeit sind, und mit denen, wie der scharfsichtige *Berzelius* bemerkt, der Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie beginnt.

Gay-Lussac hatte im Cyan einen aus zwei Elementen bestehenden Körper kennen gelehrt, welcher fähig ist, nach Art der einfachen Körper, mit Salz- und Basenbildern Verbindungen einzugehen; *Liebig's* und *Wöhler's* eben erwähnte Untersuchungen führen einen Schritt weiter, sie liefern im *Benzoyl**) das erste unzweifelhafte Beispiel eines, mit ähnlichen Eigenschaften begabten, aus drei Elementen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, bestehenden Körpers.

Die Darstellung des Benzoyls im isolirten Zustand ist zwar den Herren *Wöhler* und *Liebig* noch nicht gelungen; es setzen aber, einerseits das Verhalten des blausäurefreien ätherischen Mandelöles gegen mehrere chemische Agentien, anderseits die Ergebnisse der Analyse der daraus resultirenden Verbindungen, die Existenz dieser ternären Verbindung der ersten Ordnung nicht nur ausser Zweifel, sondern beweisen es zur Genüge, dass jenes Oel, dessen räthselhafte Natur *Robiquet's* und *Boutron-Charlard's* interessante Untersuchungen nicht aufzuklären vermochten, aus Benzoyl und Wasserstoff, das Benzoyl selbst aber aus $C^{14} H^{10} O^{2}$ zusammengesetzt sey.

Blausäurefreies Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff).

Das Bittermandelöl, dessen sich die genannten Chemiker zu ihren Versuchen bedienten, wurde durch Mengung mit Kalkhydrat und aufgelöstem Eisenchlorür, Destilliren des Gemengs und Rectification des Destillats über frisch gebrannten Kalk von Blausäure und allem Wasser befreiet. Das auf diese Weise gewonnene, reine, von Blausäure, Benzoësäure und Wasser freie Oel ist vollkommen farblos, dünnflüssig und besitzt eine grosse Lichtbrechungskraft; sein Geruch ist von dem des rohen Oeles wenig

*) Dieser Name ist aus *Benzoë* und dem griechischen Worte *ὕλη*, Stoff, Materie, gebildet.

verschieden; sein Geschmack ist brennend, aromatisch; specifisches Gewicht $=1{,}043$; Siedepunct über 130°. Es ist leicht entzündbar und verbrennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme. Durch eine glühende Glasröhre getrieben, bleibt es unzersetzt.

An der Luft, in feuchtem und in trockenem Sauerstoffgase verwandelt sich der Benzoylwasserstoff, unter Sauerstoffabsorption, vollständig in krystallisirte Benzoësäure. Im Sonnenlichte wird diese Umwandelung auffallend beschleunigt; sie beginnt dann schon nach wenigen Augenblicken. Dieselbe Veränderung geht an der Luft bei Gegenwart von Wasser und einem Alkali vor sich, unter Bildung von benzoësaurem Alkali. Bei dieser Verwandelung des Oels in Benzoësäure wird ausser dieser Säure kein anderer Körper gebildet.

Durch wasserfreie Alkalien erleidet das Oel keine Veränderung. Mit festem Kalihydrat, ohne Zutritt der Luft, zusammen erhitzt, bildet sich benzoësaures Kali, unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas. Mit einer concentrirten Kalilösung, bei Ausschluss der Luft, längere Zeit in Berührung gelassen, wird es in Benzoïn verwandelt.

Bringt man das Oel in eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, oder in absoluten Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist: so löst es sich sogleich auf, und es entsteht, auch bei vollkommen abgehaltener Luft, ein benzoësaures Salz, welches sich bei Anwendung von Kali sehr bald in grossen glänzenden Krystallblättern abzusetzen anfängt. Bei Zusatz von Wasser, welches das Salz auflöst, scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der kein Bittermandelöl mehr ist. Die Herren Verfasser haben dieses neue Product nicht näher untersucht, sie äussern darüber, dass es keinem Zweifel unterworfen seyn möchte, dass dasselbe, im Falle die Bestandtheile des Alkohols nicht in seine Zusammensetzung eingehen, entweder durch Theilung des Sauerstoffs in dem Oel, oder durch Wasserzerlegung entstanden ist. Im erstern Falle wäre es nach der Formel

$C^{14} H^{12} O$, in dem letztern nach der Formel $C^{14} H^{14} O^3$ zusammengesetzt.

In concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Oel ohne Veränderung löslich. Beim Erhitzen wird die letztere Auflösung purpurroth und alsdann schwarz, unter Entwickelung von schwefeliger Säure.

Durch die Einwirkung des Chlors und Broms entstehen daraus neue Verbindungen, Chlor- und Brombenzoyl.

Die Analyse des Benzoylwasserstoffes, deren Detail man in der Originalabhandlung verzeichnet findet, ergab folgende Resultate:

I. 0,386 Grm. = 1,109 Kohlensäure und 0,200 Wasser.
II. 0,341 „ = 0,982 „ „ und 0,175 „

Für 100 Theile giebt diess folgende Zusammensetzung:

	Nach den Versuchen.		Berechnung nach MG.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	79,438	79,603	14 At.	1070,118	79,56
Wasserstoff	5,756	5,734	12 —	74,877	5,56
Sauerstoff	14,808	14,663	2 —	200,000	14,88
	100,000	100,000		1344,995	100,00

oder, wenn $Bz = C^{14} H^{10} O^2$ ist, $Bz + \dot{H}$.

Benzoësäure (*Benzoylsäure*).

Da sich bei der Umwandelung des Bittermandelöls in Benzoësäure keine anderen Producte nachweisen liessen, so war die Entstehung von Benzoësäure daraus durch eine blose Sauerstoffabsorption, nach der bisherigen Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure ($C^{15} H^{12} O^3$), durchaus unerklärlich. Dieser Umstand veranlasste die Herren Verfasser, die Analyse der krystallisirten und der an Basen gebundenen Benzoësäure zu wiederholen.

Krystallisirte, geschmolzene Benzoësäure lieferte, bei dreimal wiederholter Analyse, Resultate, welche, auf 100 Theile berechnet, folgende Werthe ergaben:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,155	68,970	68,902
Wasserstoff	5,050		5,000
Sauerstoff	25,795		26,098

Diese Zahlen geben folgende stöchiometrische Zusammensetzung:

14 MG.	Kohlenstoff	1070,118	69,25
12 —	Wasserstoff	74,877	4,86
4 —	Sauerstoff	400,000	25,89
		1544,995	100,00

Krystallisirtes benzoësaures Silberoxyd, welches beim Trocknen unter der Luftpumpe weder Veränderung, noch Gewichtsverlust erlitt, wurde in einem kleinen Porcellantiegel erhitzt; es schmolz, blähte sich auf und hinterliess, nach Verbrennung der abgesetzten Kohle, reines metallisches Silber, dessen Menge auf 100 Theile berechnet, zu folgender Zusammensetzung dieses Salzes führte:

Silberoxyd	50,56	50,52
Benzoësäure	49,44	49,48

Hieraus ergiebt sich das MG. der Säure, als Mittel beider Analysen, = 1420,39. Das Silbersalz wurde ferner der Verbrennung durch Kupferoxyd unterworfen; 0,6 Grm. Salz lieferten 0,791 Grm. Kohlensäure und 0,122 Wasser. Diess giebt:

Kohlenstoff	74,378	14 MG.	1070,118	74,43
Wasserstoff	4,567	10 —	62,397	4,34
Sauerstoff	21,055	3 —	300,000	21,23
	100,000		1432,515	100,00

Die an Silberoxyd gebundene Benzoësäure enthält demnach 1 MG. Wasser weniger, als die krystallisirte.

„In diesem Wassergehalt," äussern die Hrn. Verfasser, „liegt nun der einzige Unterschied zwischen der Analyse von *Berzelius* und der unserigen. Denn sowohl aus dem von *Berzelius* gefundenen Atomgewicht, als auch aus dem Verhalten des Bleisalzes geht hervor, dass das Bleioxyd bei seiner Vereinigung mit der Benzoësäure das Wasser in derselben nicht abscheidet, sondern dass dieses in die Zusammensetzung des Salzes mit eingeht. Beim Erwärmen verliert dasselbe einen Theil seiner Säure, und zwar als krystallisirte Säure, welche 1 Atom Wasser enthält."

Berzelius, dem die Herren Verfasser das Ergebniss ihrer Untersuchung mittheilten, indem sie ihn um eine Wiederholung derselben ersuchten, erhielt mit dem Vorhergehenden vollkommen übereinstimmende Resultate *). 100 Theile bei 100° getrockneten Silbersalzes lieferten ihm 46,83 metallischen Silbers.

Derselbe theilt zugleich das Resultat einer schon 1813 gemachten Analyse der sublimirten Benzoësäure mit, welche er, nach seiner damaligen Methode, mit chlorsaurem Kali und Chlorkalium gemengt, in einer Röhre verbrannte.

0,335 Grm. Säure gaben auf diese Weise 0,138 Grm. Wasser und 0,855 Kohlensäure.

Diess giebt auf 100 Theile berechnet:

Kohlenstoff	68,85 =	14 MG.
Wasserstoff	4,99 =	12 „
Sauerstoff	26,66 =	4 „

„Da ich aber vergebens versuchte," fährt *Berzelius* weiter fort, „durch Sättigung der krystallisirten Benzoësäure mit einer gewogenen Quantität Bleioxyd, Wasser aus der Benzoësäure abzuscheiden, einen Gehalt an Krystallwasser also darin nicht nachweisen konnte; da das Resultat dieser Analyse ferner 4 Atome Sauerstoff ergab, obgleich ich vorher gefunden hatte, dass die Säure darin dreimal soviel Oxyd sättigt, als im neutralen benzoësauren Bleioxyde: so wurde ich dadurch veranlasst, indem diese Resultate sich mit einander nicht vereinigen liessen, diese Analyse der krystallisirten Säure zu verwerfen."

„Ich verbrannte sodann gewogene Mengen von neutralem benzoësauren Bleioxyde, nachdem ich vorher versucht hatte, dieses Salz durch Schmelzen vom Krystallwasser zu befreien."

„Jede analysirte Quantität des Salzes wurde für sich dargestellt; ich habe diess stets als Grundsatz befolgt, weil man durch einen Fehler bei einer einzigen Bereitung leicht einen constanten Fehler in allen Analysen bekommen kann; ich habe desshalb jede zu analysirende Portion für sich geschmolzen, und bekam immer variirende Resultate bei der

---

*) *a. a. O. S.* 232.

Analyse; die Ursache dieser Abweichungen habe ich geglaubt einer Verflüchtigung unzersetzter Benzoësäure zuschreiben zu müssen. Wenn ich jetzt die Resultate dieser Analysen unter einander vergleiche, so ist es einleuchtend, dass in dem geschmolzenen Salze verschiedene Wasserrückstände enthalten waren."

„Um der Verflüchtigung der Säure zuvorzukommen, wandte ich desshalb das basische Bleioxyd-Salz an; es ist diess die Analyse, die ich beschrieben habe. Wird das Resultat derselben nach berichtigten Atomgewichten berechnet, uud mit dem von ihrer Analyse verglichen, so fällt es folgendermassen aus:

	Resultat der alten	Resultat der richtigen Analyse.
Kohlenstoff	75,405	74,703
Wasserstoff	4,951	4,356
Sauerstoff	19,644	20,491

Die alte Analyse weicht daher von der theoretischen Zusammensetzung um 0,7 Kohlenstoff und 0,595 Wasserstoff ab, welcher Ueberschuss den Sauerstoff um eben so viel verringert." So weit *Berzelius.*

Die Verwandelung des Benzoylwasserstoffes, d. h. des blausäurefreien Bittermandelöls, in Benzoësäure, wird nun leicht erklärlich. Sie beruht auf einer einfachen Oxydation; das Oel nimmt nämlich an der Luft oder im Sauerstoffgas 2 Atome des letztern auf.

Die Bildung von benzoësaurem Kali aus dem Oele, wenn dieses ohne Luftzutritt mit Kalihydrat erhitzt wird, ist durch eine Wasserzersetzung bedingt, wobei das Oel aus dem Wasser des Hydrats 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, während Wasserstoff, sowohl aus dem Wasser, als aus dem Oel, entweicht.

Chlorbenzoyl.

Diese Verbindung wird erhalten, durch Einleiten von trockenem Chlorgas in blausäurefreies Bittermandelöl, bis bei zuletzt angebrachter, und bis zum Kochen der Flüssigkeit gesteigerter, äusserer Erhitzung kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Der Rückstand ist Chlorbenzoyl.

Wasserklare Flüssigkeit von 1,196 spec. Gew., von eigenthümlichem, höchst durchdringenden, besonders die Augen stark angreifenden Geruche, welcher an den scharfen Geschmack des Meerrettigs erinnert. Sein Siedepunct ist sehr hoch. Es lässt sich entzünden und brennt mit leuchtender, stark russender und grüngesäumter Flamme.

Im Wasser sinkt es als ein Oel unter, ohne sich darin aufzulösen. Erst nach längerer Zeit, aber sehr bald beim Kochen, zersetzt es sich damit vollständig in krystallisirte Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure; dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt bleibt. Leitet man Chlorgas durch ein Gemenge von Benzoylwasserstoff und Wasser: so verschwindet das Oel und das Wasser erstarrt in kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse von Benzoësäure.

Ueber wasserfreien Baryt und Kalk lässt sich das Chlorbenzoyl unverändert abdestilliren. Mit Alkalien und Wasser erwärmt bildet es sogleich ein Chlormetall und ein benzoësaures Alkali.

Bei allen diesen Zersetzungen wird, ausser Benzoësäure und Chlorwasserstoffsäure, kein dritter Körper gebildet, woraus klar kervorgeht, dass in dieser Verbindung Chlor und Benzoyl in dem Verhältniss enthalten seyn müssen, dass bei der Theilung in die Bestandtheile des Wassers diese gerade hinreichten, um auf der einen Seite Chlorwasserstoff, und auf der andern wasserfreie Benzoësäure zu bilden, die im Augenblick ihrer Bildung noch 2 Atome Wasser aufnimmt.

Hiermit stimmen nun auch die Ergebnisse der Analysen, denen die Herren Verfasser das Chlorbenzoyl unterwarfen, überein.

0,719 Grm. lieferten 0,712 Grm. Chlorsilber. Diess giebt für 100 Th. 24,423 Chlor.

0,534 Grm. lieferten 1,188 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

Für 100 Theile ergeben sich also:

	Nach dem Versuche.			Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	60,83	14	MG.	1070,18	60,02
Wasserstoff	3,74	10	—	62,39	3,51
Sauerstoff	11,01	2	—	200,00	11,55
Chlor	24,42	2	—	442,65	24,92
	100,00			1775,22	100,00

Dises giebt die stöchiometrische Formel $(C^{14} H^{10} O^{2})$ + €l.

Das Chlorbenzoyl löst in der Wärme Phosphor und Schwefel auf; beide scheiden sich nach dem Erkalten krystallinisch wieder aus. Mit Schwefelkohlenstoff lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen, wie es scheint ohne Zersetzung. Mit festem Chlorphosphor erhitzt es sich stark unter Bildung von flüssigen Chlorphosphor und einem sehr heftig riechenden, ölartigen, nicht weiter untersuchten Körper. Mit Brom-, Iod-, Schwefel- oder Cyanmetallen behandelt, erfolgt eine Wechselzersetzung, so dass sich einerseits ein Chlormetall, anderseits eine Verbindung von Benzoyl mit Brom, Iod, Schwefel oder Cyan erzeugt, die dem Chlorbenzoyl proportional zusammengesetzt ist.

Brombenzoyl.

Weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fast halbflüssige, grossblätterige, krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, dem Chlorbenzoyl analogem, jedoch viel schwächern und dabei etwas aromatischen Geruche. Raucht an der Luft schwach, sehr stark aber bei Erwärmung. Schmilzt schon bei sehr gelinder Wärme zu einer braungelben Flüssigkeit. Ist brennbar und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme.

Mit Wasser erwärmt, bleibt es als ein bräunliches Oel darin liegen und zersetzt sich damit erst nach sehr langem Kochen in Bromwasserstoffsäure und krystallisirender Benzoësäure.

In Aether und Alkohol ist es leicht löslich, ohne sich damit zu zersetzen. Aus beiden wird es beim Verdunsten wieder als krystallinische Masse erhalten.

Iodbenzoyl.

Farblose, blätterig krystallinische Masse, welche leicht schmilzt, sich dabei aber jedesmal unter Entbindung von etwas Iod zersetzt. Im Uebrigen mit dem Vorhergehenden übereinstimmend.

Schwefelbenzoyl.

Man erhält es durch Destillation von Chlorbenzoyl mit fein gepulvertem Schwefelblei, wobei es als ein gelbes Oel überdestillirt, welches zu einer weichen, krystallinischen, gelben Masse erstarrt. Es besitzt einen unangenehmen, an Schwefel erinnernden Geruch; ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und Entwickelung von schwefeliger Säure. Scheint selbst durch Kochen mit Wasser nicht zersetzbar zu seyn; zersetzt sich auch mit Alkohol nicht. Bildet mit einer kochenden Auflösung von kaustischem Kali nur sehr langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium.

Cyanbenzoyl.

Geht bei Destillation von Chlorbenzoyl über Cyanquecksilber als ein goldgelbes Oel über.

Im reinen, frisch rectificirten Zustand ist das Cyanbenzoyl eine farblose Flüssigkeit, die sich aber sehr schnell wieder gelb färbt. Es besitzt einen stechenden, stark zu Thränen reitzenden Geruch, der entfernt an den des Zimmtöls erinnert. Sein Geschmack ist beissend, süsslich, hintennach stark nach Blausäure. Es ist schwerer als Wasser, worin es als ein Oel untersinkt und sich in kurzer Zeit in Benzoësäure und Cyanwasserstoffsäure zersetzt. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weissen, sehr stark russenden Flamme. Liefert durch Behandlung mit trockenem Ammoniakgas Benzamid und Cyanammonium, welches letztere mit dem überschüssigen Ammoniakgas von selbst entweicht und sich zum Theil in glänzenden Krystallen sublimirt.

(Fortsetzung folgt.)

Zur Akustik.

Berichtigung eines Fundamentalsatzes der Akustik und Beiträge zur Theorie einiger akustischen Instrumente,

von

C. E. Pellisor in München.

De la Hire, *Musschenbroek*, *Nollet* u. a. hatten zuerst consequent die Entstehung derjenigen Erscheinung, die wir Ton nennen, aus der Erzitterung der *kleinsten Theile* des tönenden Körpers abzuleiten versucht. Späterhin verlies man diese Meinung, und *Chladni* gab durch seine akustischen Versuche dieser Lehre völlig den Todesstoss, einer Lehre, an welche man von nun an, vermöge des *ἀυτος ἔφη*, gar nicht mehr denken durfte, ohne verlacht zu werden.

Indessen haben doch einige berühmte Physiker, trotz des *Chladni*'schen Anathema, die *de la Hire*'sche Meinung noch immer einiger Aufmerksamkeit gewürdigt. Namentlich *Munke* hat im 48sten Bande der *Gilbert*'schen Annalen S. 79 so ziemlich, wenigstens bei Erklärung eines Theiles der akustischen Erscheinungen, wieder zu den Molecularschwingungen seine Zuflucht genommen, und in der neusten Ausgabe seines Handbuches der Physik sagt er noch: „ob die kleinsten vibrirenden Theilchen eines Körpers, oder der ganze schwingende Körper, den Ton hervorbringe, ist noch nicht ausgemacht." Auch der berühmte *Oersted* hat sich in *Gehlen's* Journal der Physik und Chemie im 8ten Bande S. 241 so klar darüber ausgesprochen, dass nur der unerschütterliche Glaube an die Unfehlbarkeit *Chladni's* seine Stimme unbeachtet lassen konnte. Die genialen Experimentatoren, Gebrüder *Weber*, haben die *Oersted*ische

Ansicht zu widerlegen versucht, indem sie erklären: „Es ist nicht zu läugnen, dass zwar an einem schwingenden Körper eine unendliche Zahl von Schwingungsarten vorhanden seyn könne; allein sie fallen nicht ins Ohr, und nur die Hauptschwingung des ganzen Körpers bringt den Ton hervor."

Um auf diesen, als längst ausgemacht angenommenen, und darum keine weitere Erörterung mehr werth geachteten Gegenstand der Akustik neuerdings wieder aufmerksam zu machen, habe ich aus einem grössern Werk über Akustik, das eine gründliche Theorie des Baues sämmtlicher *musikalischen Instrumente*, über welche, was ihren speciellen Bau betrifft, noch nicht viel mehr als höchst unbedeutende Data vorliegen, zur Absicht hat, und an dem ich bisher unausgesetzt gearbeitet habe, folgende kurze Bemerkungen hier vorläufig zu ihrer weitern Verfolgung bekannt machen wollen.

Ich habe im 90sten Bande der *Annalen der Physik* von *Poggendorff*, bei Gelegenheit einer Abhandlung über die Theorie der *Aeolsharfe*, schon zu zeigen versucht, dass jene physische Erscheinung, die wir *Ton* nennen, durchaus nur auf einer *Erzitterung der Molecüle* des tönenden Körpers beruhe, wie *Fechner* in seinem Repertorium meine Ansicht sehr richtig aufgefasst und ausgesprochen hat.

Hier will ich aus der Reihe zahlreicher Experimente, die ich zur nähern Begründung dieses Ausspruchs angestellt habe, und die ein grösseres Werk zur Sprache bringen wird, nur eins anführen, das meine Theorie in auffallendster Weise zu unterstützen scheint.

Wenn man die tiefste oder längste Saite eines flügelförmigen Pianofort's in ihrer Mitte fasst, sie aus ihrer geradlinigen Lage so weit als möglich zieht, und dann sogleich wieder fahren lässt: so entstehen, wenn auch nicht völlig isochronische, dennoch Schwingungen der Saite von so bedeutender Excursion, dass ihre Bahn oft mehr als einen halben Zoll betragen kann. Diese bedeutenden Excursionen der *Saite nehmen* natürlich mit jedem Augenblick an Grösse ab,

bis endlich die Saite ganz zur Ruhe kömmt. Bei dieser allmäligen Wiederkehr zur Ruhe tritt jedoch der merkwürdige Umstand ein, *dass der Ton der Saite längst aufgehört hat oder verschwunden ist, wenn die Excursionen der Saite oft noch von einer Linie Breite sind. Bringt man jedoch die nämliche Saite mittelst des Hammerschlages zum Schwingen und Tönen: so ist der Ton der Saite äusserst stark, während die Excursionen der Saite von kaum messbarer Breite sind.*

Bei dieser Beobachtung drängt sich wohl von selbst die Frage auf: Wenn der Ton durch die Schwingung der *Saite als Ganzes* hervorgebracht wird, warum verschwindet der Ton, wenn die Saite noch bedeutendere Schwingungen macht, als sie je durch das gewöhnliche Mittel, auch den stärksten Ton hervorzulocken, erregt zu werden pflegen? Jeder Ton lässt sich durch den Hammerschlag weit stärker hervorbringen, als durch das möglichst weiteste Ausziehen der Saite mittelst des Fingers, obwohl im letztern Falle die Saite sehr grosse Excursionen macht, während dieselben im erstern Falle kaum merklich sind.

Aus dieser Erscheinung fängt schon jetzt an so ziemlich klar zu werden: dass die Totalschwingungen der Saite, als Ganzes, allein den Ton, wenigstens in unserm Falle, nicht hervorzubringen im Stande seyen; denn sonst müsste der Ton am stärksten erscheinen, wenn die Saite die grössten Excursionen macht und am schwächsten, wenn sie ihrer Ruhe nahe ist, was unter obigen Umständen gerade umgekehrt der Fall ist.

Man kann dagegen nicht einwenden: die Saite habe, durch den Finger angeregt, zuletzt keine Kraft mehr, ihre Schwingung dem Resonanzboden mitzutheilen; denn wenn die blose Totalvibration den Ton hervorbringt, so müsste auch bei jeder bedeutenden Excursion der Saite der Resonanzboden im Verhältnisse zur Grösse dieser Excursion angeregt werden; und wenn die Totalschwingung Ursache des Tons ist, so muss der Ton genau die Wirkung dieser Ursache seyn. Nach den *Euler*'schen Formeln kann die

schwingende Saite jede Art von Figur annehmen, unbeschadet ihres Tones, was vorzüglich auf die erste Art der Erregung ankömmt.

Betrachten wir die durch den Finger auf obige Weise angeregte Saite während ihrer Rückkehr zur Ruhe ferner. Wenn sie, noch Excursionen von etwa einer Linie machend, bereits zu tönen aufgehört hat, so halten wir da, wo sie die grössten Excursionen macht, oder auch an einer beliebigen andern Stelle, die ausgestreckte Fingerspitze ganz leise senkrecht auf ihre Schwingungsbahn, so dass sich die Saite während ihrer Bewegung an der weichen Fingerspitze reibt; alsbald wird, obwohl ihre Excursionen durch die Reibung mit jeder Schwingung verkürzt werden, der *Grundton* der Saite *neuerdings* rein, oder mit anderen höheren aliquoten Saitentheilen vermengt, erscheinen, je nachdem der Finger drückt, oder eine geeignete Stelle trifft.

De la Hire hat an einer *gedämpften Saite* wohl bemerkt, dass sie noch fortschwinge, ohne zu tönen, und er schreibt diess natürlich dem Dämpfer zu. *Fischer* und *Chladni* haben noch überdiess erklärt: die Saite töne nicht mehr, weil sie zu langsam schwinge. *De la Hire* erzählt ferner: wenn man einen Schlüssel an eine gedämpfte, aber noch schwingende Saite halte, so erscheine *neuerdings wieder ein Ton.* Der Ton aber, der dann erscheint, ist blos ein Klirren der Metallmasse der Saite, kein wahrer Ton der Saite als elastischer Cylinder betrachtet. *Chladni* hätte nicht nöthig gehabt, sich die Mühe zn geben, den hypothetischen, durch den Schlüssel erregten, sogenannten Ton aus einer *Veränderung der Schwingungsknoten* zu erklären, deren Veränderung an einer Saite, auf welcher ein Dämpfer liegt, ein Unding ist, an dessen mathematische Begründung wohl kein Gelehrter denken wird. Auch dass eine, an ihren beiden Schenkeln zusammengedrückte, Feuerzange, die plötzlich wieder an diesen Schenkeln sich selbst überlassen wird, nicht töne — ein Experiment, auf das sich *gleichfalls de la Hire* beruft, erklärt *Chladni* wohl rich-

tig daraus, dass ihre Schenkel zu langsam schwingen; aber die Hypothese *Hire's* ist dadurch, wie *Fischer* meint, durchaus nicht widerlegt. Denn wenn man die Zinken einer Stimmgabel, die doch so schnell schwingen, dass sie in der Regel das $\overline{a}$ geben, gleichfalls zusammendrückt, und sie dann wieder schnellen lässt, so entsteht *wieder kein Ton*. Die Masse der Stimmgabel ist auch nicht zu geringe, wie *Wheatstone* meint; denn die Stimmgabel mit einem Hammer angeschlagen, dass sie frei schwingen kann, tönt sehr laut, wenn auch in aliquoten Theilen, und dass der Ton der Stimmgabel vernehmlich wird, wenn man ihre schwingenden Schenkel in die *Achse* des Ohres bringt, beruht, wie wir später sehen werden, auf einem ganz andern Grunde.

Alle die bisher angeführten Erfahrungen sprechen durchaus gegen die Totalschwingungen der Saiten, insofern diese Totalschwingungen als tönende betrachtet werden möchten.

Um zur genügenden Erklärung der eigentlichen Ton erregenden Schwingung zu gelangen, betrachten wir zuerst die Krümmung, welche eine schwingende Saite während ihrer Vibrationen annimmt. *Euler* hat bekanntlich bewiesen, dass sie innerhalb gewisser Grenzen jede Form während ihrer Schwingungen annehmen könne; *Taylor* hat schon früher zu beweisen gesucht, die schwingende Saite müsse, nach mechanischen Gesetzen, immer in Form einer *Trochoide* schwingen. Das Ergebniss meiner Untersuchungen ist: die Curve, in welcher eine Saite schwingt, wenn sie ganz ihren innern elastischen Kräften überlassen bleibt, und wenn sich die Wirkungen der äussern erregenden mechanischen Ursache bereits ausgeglichen haben — ist und muss jederzeit die *Trochoide* seyn. Hat aber die Saite einmal genau diese Curve erreicht, so hört sie *zu tönen* auf, sie mag nun in etwas grösseren oder kleineren Excursionen schwingen.

Um mich von der Richtigkeit der schon durch Rechnung bewährten Theorie auch durch ein Experiment zu überzeugen, versuchte ich eine gespannte Saite durch

eine hölzerne sogenannte *Lehre* genau in eine ihr angemessene trochoidische Curve zu krümmen, und sie dann plötzlich ihrer eigenen Elasticität zu überlassen. Ich befestigte zu dem Ende den, gegen die Saite gekehrten und trochoidisch geschnittenen, schmalen Rand eines hölzernenLineals dergestalt dicht unter der Saite an einen, in einer Wand mit dem einen Ende befestigten, stählernen Arm einer metallenen Schiene, dass diese Schiene, wenn sie nach aufwärts gebogen wurde, sobald sie wieder frei war, sammt der auf ihr befestigten hölzernen Lehre, schneller schwingen musste als die Saite; zweitens, dass dieser metallene Arm, sobald die Gewalt, die ihn nach aufwärts drängte, entfernt war, sich ungehindert nach unten, und zwar in solch einer Entfernung von der schwingenden Saite bergen musste, dass er die Vibrationen dieser Saite durchaus nicht mehr stören konnte. Der stählerne Arm wurde nun mittelst einer Schraube der Saite so genähert, dass die Saite dicht über die trochoidische Krümmung der Lehre zu liegen kam. Nachdem hierauf zwei, mit ihren Schärfen auf einander ruhende, stählerne Keile den elastischen Arm in seiner gespannten Lage erhielten, dass die Schraube entfernt werden konnte, wurden die Keile, mittelst eines sogenannten Schnellers, der das Schloss der Kugelbüchsen schnell abzudrücken bestimmt ist, unter dem gespannten Arm in möglichst grösster Behendigkeit herausgefördert. Der stählerne Arm schnellte abwärts, die Saite vibrirte sehr lebhaft; aber was ich vorausgesehen: es erschien, so oft der Versuch rasch gelang, *nie ein Ton.*

Die nämliche Erscheinung kann das *Clavichord* versinnlichen. Legt man ein Gewicht auf eine der tieferen Tasten, dass die Tangente des Clavis fortwährend die Saite berührt, und lässt dann einen Schlag oder Stoss auf diese, durch das Gewicht schon niedergedrückte, Taste wirken: so geräth zwar die Saite gleichfalls in Schwingungen, aber sie tönt nicht, oder bei ungünstig wirkenden äusseren Umständen nur sehr unvernehmlich.

Gleichfalls war längst bekannt, dass ein mit Fett

bestrichener Violinbogen die Saite nicht zum Tönen bringe, und man hat diess noch nie befriedigend zu erklären vermocht, um so mehr, da man nicht bemerken wollte, dass die Saite auch durch den mit Fett bestrichenen Bogen gar wohl zum Schwingen gebracht werden könne, wenn auch nicht zum Tönen.

Aus den bisherigen Betrachtungen schon geht hervor, dass es bei Saiteninstrumenten nur eine Weise gebe, den Ton aus ihnen hervorzulocken — und diese Weise ist der *Stoss*.

Dieser Stoss ist wieder in seiner Anwendung von zweifacher Art: — entweder es ist ein *einziger durchgreifender Stoss*, wie bei allen Schlaginstrumenten, oder es sind *mehrere sehr kurze*, in bestimmten Zeiträumen auf einander folgende Stösse, wie bei den Streichinstrumenten, wozu ich auch die *Aeolsharfe* rechne.

Beim *einzelnen Stosse* hängt die Höhe oder Tiefe des Tones lediglich von der Beschaffenheit, Spannung u. dgl. des tönenden Körpers ab.

Bei einem *Systeme von Stössen* hängt der erscheinende Ton, sobald das *System* durch die Totalbewegung der Saite nicht gestört oder vernichtet wird, d. h. sobald das System in seiner ungetrübten Freiheit wirkt, immer von dem *Systeme* dieser Stösse ab. Wo ein System von Stössen in seiner ganzen Freiheit wirkt, ist unter anderen bei der *Aeolsharfe*, und bei jenen Tönen, welche, nach *Savart's* neueren Versuchen, durch die Stösse der Zähne eines umlaufenden Rades hervorgebracht werden. Ein solches System von Stössen darf man sich aber nie als auf die Bewegung der Saite als Ganzes wirkend denken; denn dazu ist die Dauer jedes einzelnen Stosses schon viel zu kurz, als dass er Zeit gewinnen könnte, der ganzen Saite Bewegung mitzutheilen, wenn er auch innere Kraft besässe. Ich habe in meinem oben angeführten Aufsatz in den *Poggendorff*ischen Annalen die letztere Weise, den Ton zu erregen, die *active* genannt, und meine dort angegebene Art, die Aeolstöne blos mittelst des leiser oder stärker drückend, schneller

oder langsamer geführten Violinbogens hervorzurufen, gehört namentlich auch hierher.

Wir wollen auch hier jeden Stoss, oder auch alle Stösse irgend eines Ton erregenden Mittels, die *passive* Art den Ton hervorzubringen, nennen; denn jeder dieser Stösse hat durchaus keine andere Aufgabe, als entweder die Saite in eine Krümmung zu versetzen, welche von der *Trochoide* am weitesten entfernt liegt, in welchem Falle der stossende Körper mit Leder überzogen werden muss, oder die Wirkung des Stosses soll sich auf die Molecüle des elastischen Saitenkörpers selbst erstrecken. *In jedem Falle wird die durch den Schlag primär, oder secundär durch die winkelförmige Krümmung der Saite selbst, hervorgebrachte locale Compression der Saiten - Molecüle durch die Saite fortgepflanzt, und so oft wiederholt, als die Saite sich neuerdings dieser Krümmung nähert. Wie oft aber die Saite sich der ersten, durch den Stoss hervorgerufenen, Lage nähert — diess hängt lediglich, ceteris paribus, von ihrer Spannung ab.* Auf die Höhe des Tones hat also ein einzelner Stoss oder Schlag nie Einfluss, gleichwohl auf die Qualität des Tones, je nachdem der Stoss mehr oder wenigere Molecüle des Saitenkörpers zugleich zu bewegen vermag.

Ein mit Geigenharz bestrichener Bogen vermag gar wohl auch aus einer gedämpften Saite noch einen vernehmlichen charakterisirenden Ton hervorzulocken; und wer je die Violine gespielt, oder auch einem Violinspieler nur aufmerksam zugehört hat, wird schwerlich mehr daran zweifeln, dass der Violinbogen auch da, wo er passiv wirkt, d. h. blos die Saite aus ihrer geradlinigen Lage reisst, noch einen ganz andern, bedeutenden Einfluss auf die Saite ausübe, der sich in der *Qualität* des Tones zu erkennen giebt. Jeder Violinspieler weiss ja wohl, dass der Klang des Tones, seine Fülle oder sein Kratzen gar oft von der Consistenz des Geigenharzes abhänge, und dass jeder Violinspieler seinen eigenen Ton besitze. Diess hängt aber lediglich von der Bogenführung ab, d. h. von der Art, den Bogen mit mehr oder minderer Kraft, mit

mehr oder minderer Gleichförmigkeit und Schwebung über die Saite weg zu führen. Ja die Saite klingt immer voller, je mehr sich Bogen und Saite einander eingerieben haben, wie Ventilstöpsel in ihre Hülsen.

Wir glauben, so viel als hier thunlich, dargethan zu haben, dass der musikalische Ton der Saiten von ihrer Totalschwingung, als solcher, unmittelbar nicht erzeugt werde, und dass der Grund der musikalischen Töne tiefer liegend gesucht werden müsse, nämlich in den *Molecularschwingungen* der Körper.

Man weiss, wie leicht sich auch die kleinsten Stösse durch ungeheure elastische Körper fortpflanzen, wie z. B. ein kleiner fahrender Karren ganze Gebäude durch und durch erschüttert; wie Kanonendonner Fensterscheiben zerschellt, während eine in der Fensteröffnung sich befindende Lichtflamme nicht im Geringsten bewegt wird. Ja ein 5 Schuhe hoher Feuerschirm aus Eisenblech in hiesiger Universitätsbibliothek, über einem eisernen Rahmen befestigt, und mittelst zweier Eisenfüsse mit dem Boden verbunden, geräth schon sehr merklich ins Tönen oder Schwingen, wenn neben ihm nur ein Tropfen Wasser aus einer Höhe von etwa sechs Fussen auf den Boden fällt. Wohl schwerlich wird man versichern wollen, die Mittheilung der Bewegung durch die Eisenfüsse geschehe durch Totalschwingungen des Fussbodens, und *Savart* selbst muss bei seinen verschiedenartigen Formen, in welchen die Schwingung von einem Körper auf den andern übertragen wird, zu Molecularschwingungen seine Zuflucht nehmen, wenn er nicht ganz im Finstern tappen will, so ungern man es überhaupt bisher, *Chladni*'scher Autorität halber, wagen wollte, tiefer nach der Urquelle der Töne zu forschen.

Man hat bei der Fortpflanzung des Schalles durch die Luft die Wärme in Rechnung gebracht, welche durch Compression der Luftmolecüle frei wird, und bei rigiden elastischen Körpern hat man auf die Compression ihrer Molecüle so gar keine Rücksicht genommen!

Ich glaube bisher hinlänglich klar ausgesprochen zu haben, was ich noch mit tausenden von Beweisen unterstützen könnte, wenn ich es für nöthig hielte: dass die *Totalschwingungen einer Saite nicht die tönenden Schwingungen sind*, sondern dass in einem Falle die Totalschwingungen blos das Mittel seyen, welches die erste momentane Erregung der Molecular- oder Tonschwingungen in abgemessenen Intervallen wiederholt und erneuert, wodurch die Dauer und Höhe des Tones bestimmt wird; und dass im andern die Molecularschwingung die *eigentlich tönende* sey, ja dass, wie in meinem Aufsatz über die Aeolsharfe durch ein Experiment mit dem activen Violinbogen bewiesen, der Ton der Molecularschwingungen desto klingender und reiner sey, je weniger die Saite als Ganzes dabei beunruhigt wird.

Die wechselweise Annäherung und Entfernung der Molecüle einer elastischen gespannten Saite ist momentan, und hört mit der erregenden Ursache oder dem Stosse wieder auf. Krümmen wir nun die Saite durch das Fingerziehen derselben aus ihrer geradlinigen Lage mit dem Finger, so geht die erste Erregung der Tonschwingung von den Winkeln der Beugung dieser Saite aus, und wird so oft neuerdings erzeugt, so oft die Saite jener ersten, durch den Finger bestimmten, Winkelbeugung nahe kömmt, und der Ton wird desto schwächer, je geringer nach und nach die Winkelbeugung und die Compression der Saite an dieser Stelle wird, und verschwindet, wenn die Winkelform der Saite sich in die Trochoide aufgelöst hat.

Der Schlag des Hammers versetzt die Saite ebenfalls in eine winkelförmige Biegung, die desto grösser und kürzer wird, je stärker der Schlag des Hammers die Saite trifft; daher muss bei solchen Schlaginstrumenten der Stoss durchaus nahe an einem Stege geschehen, weil hier die Saite am stärksten gespannt ist, und jede Abweichung von ihrer geradlinigen Achsenrichtung am auffallendsten, erfolgreichsten wird, weil sie hier dem Hammer nicht so leicht wie in der Mitte entweichen kann. Wenn auch die durch den Schlag hervorgerufene locale Compression der Saite,

durch die Saite fortschreitend, schon mehrere Male hin und her gelaufen ist, immer hängt der Ton nur von der Folge jener, jedesmal mit jeder neuen Krümmung sich neu erzeugenden, localen Compression der Saite ab.

Der Schlag des Hammers erregt zugleich jene aliquoten Theilschwingungen der Saite, welche man als höhere Antheile des Tones noch bis zu $\frac{1}{10}$ sehr vernehmlich mitklingen hört. Die durch die ersterregte Krümmung der Saite erzeugte, sogenannte locale Compression des Saitentheiles läuft gleichmässig durch die ganze Saite, wird aber, so oft sie auf eine veränderte Lage der Saiten-Molecüle trifft, was bei jedem Schwingungsknoten der Fall, nach dieser veränderten Lage der Molecüle neu erzeugt und vervielfältigt, d. h. die Geschwindigkeit der fortlaufenden Molecularerzitterung ist, so lange die Saite ihre nämliche Spannung behält, immer die nämliche, aber die verschieden sich bildenden Schwingungsknoten bringen diese jedesmal neuerzeugten Molecularschwingungen in verschiedenen, den aliquoten Theilen entsprechenden, systematischen Zeiträumen in unser Ohr.

Jetzt wird es nicht mehr schwierig seyn, sich aus oben Angeführten die Wirkung der *Aeolsharfe* zu erklären. Ein Hauptgrund, warum man sich keine genügende Theorie der Aeolsharfe zu bilden vermochte, lag schon vor allem darin, dass man, statt des momentan sich wiederholenden *Stosses* des Windes, einen permamenten Druck desselben auf die Saite dachte, welcher die Saite bald an ihren Schwingungen verhindern, bald sie wieder in Schwingung setzen sollte. Allein jeder Anfänger, der physikalische Vorlesungen besucht, lernt schon in den ersten zwei Monaten, dass sich bei zwei elastischen an einander stossenden Körpern die Wirkung des Stosses in Bezug auf gleiche unelastische verdoppele, dass die beiden stossenden Körper entweder wieder zurück gehen, oder ihre Geschwindigkeiten vertauschen u. s. f., nach Massgabe der obwaltenden Umstände. — Doch alles dieses schien man bei dem Versuche, eine Theorie der Aeolsharfe zu begründen, ganz vergessen zu wollen.

Wer sich von der beiläufigen Wirkung des Windes beim Anstossen an eine elastische Saite durch einen Versuch unterrichten will, der darf nur einen zarten Wasserstrahl auf eine horizontal ausgespannte Darmsaite aus einer solchen Höhe herabfallen lassen, dass der Strahl noch einen zusammenhängenden dünnen cylindrischen Faden bildet. Sobald dieser Wasserfaden die elastische Saite trifft, wird er oft seiner ganzen Länge nach mit kleinen, die Achse des Strahls umgebenden (centrischen), Wellchen auf seiner Oberfläche überzogen, die ihm ein solch geringeltes Ansehen geben, als ob er dicht mit einer dünnen Stahlsaite umwunden wäre. Bei dem Anstossen des Luftstrahls auf die Saite findet der nämliche Vorgang Statt, nur im umgekehrten Verhältnisse der Elasticitäten.

Bei diesen äusserst schnell einander folgenden Wellenstössen von sehr geringer Intensität, ist an eine Wirkung auf die Saite, als ein Ganzes betrachtet, gar nicht zu denken; denn die Dauer jedes einzelnen Stosses ist schon zu kurz, als dass er sich der Masse, die er trifft, im Ganzen mitzutheilen vermöchte.

Alle Räthsel jedoch fallen weg, sobald man den Ton jeder Saite aus einer tiefer liegenden Ursache herzuleiten versucht hat.

Wenn ein Luftstoss die Saite ihrer ganzen Länge nach trifft, so kann, wie diess bei einem blos localen Stosse der Fall ist, derselbe sich nicht durch den Saitencylinder fortpflanzen. Die Zeitfolge der einzelnen Stösse auf die Saite, das *System* von *Stössen*, erregt endlich bei oftmaliger Wiederholung, von den fixen Enden der Saite augenblicklich reflectirt, eine diesem Systeme von Stössen entsprechende Ausbeugung der Saite, aus welcher endlich auch eine Totalschwingung derselben hervorgeht. Dass aber die erste Ursache des Tones tiefer liege, als in der oberflächlichen Totalschwingung, beweiset nicht allein mein, in der schon öfters angezogenen Abhandlung angeführtes, Experiment, gemäss welchem die Aeolstöne mittelst des Bogenstreichens, ohne die Saite mit

einem Finger zu theilen, nur dann hervorgebracht werden, wenn die Führung des Violinbogens in der Art schwebend ist, dass der Saitencylinder wohl durchgreifende Stösse erhält, dass aber durchaus die Saite als Ganzes nicht aus ihrer Lage gerissen wird.

Nicht weniger beweiset die durchgreifende Wirkung des Luftstosses, dass wenn die Saite der Aeolsharfe einen aliquoten Saitentheileston hören lässt, man mit einem Kartenblatt oder einer Messerschärfe wohl ein paar Linien über oder unter einem Schwingungsknoten die Saite berühren darf, ohne dass sie zu tönen aufhöre, während bei der gewöhnlichen Erregung der Flötentöne durch den Bogen, der Schwingungsknoten mit der grössten Genauigkeit berührt werden muss, wenn der Flötenton erscheinen soll.

Jedem Violinspieler ist ferner bekannt, dass die geringste Ungleichheit in der Masse des Saitencylinders, auch wenn die Saite von Aussen vollkommen cylindrisch ist, dennoch den Ton unrein mache, was wieder die innere Tonursache beurkundet, eben so wie die *Savart*sche Entdeckung, dass Glaslamellen, die so heftig tönend longitudinal schwangen, dass sie von der Heftigkeit der Erzitterungen zerbrachen, mit ihren Bruchflächen nicht mehr zusammen passen wollten, worüber ich an Glasstäben noch merkwürdigere Erfahrungen gemacht habe, welche ich in meinem grössern Werke mittheilen will.

Durch die Annahme einer Molecularschwingung fällt auch der Schleier von der bisher so räthselhaft gebliebenen *Qualität der Töne.*

Da der Ton überhaupt nach unserer Annahme nur in der *beweglichen Masse*, den *Molecülen* eines Körpers, seinen Grund haben kann: so hängt auch die *Intensität* und die *Qualität* eines Tones nur von den Molecülen eines tönenden Körpers ab.

Die Masse oder die Molecüle einer transversal schwingenden Saite sind viel zu unbedeutend, als dass man ihr einen eigentlichen Ton zuschreiben könnte; als eigentliches Tonwerkzeug werden wir darum fernerhin

nicht mehr den schwingenden, blos *tonerregenden* Körper, die *Saite* nämlich, sondern das Instrument, aus welchem die Saite den Ton hervorlockt, betrachten müssen; und es ist kaum begreiflich, wie man noch von *selbsttönenden* Körpern reden kann, die ohne den sogenannten Resonanzboden gar keinen Ton von sich geben.

Die Saite (und so auch in Blasinstrumenten die schwingende Luftsäule) ist nur der *mechanische Tonerreger*, welcher als mechanisches *System von Stössen* die Molecüle des sogenannten Resonanzbodens in Schwingungen versetzt, und zwar in, dem System entsprechende, *systematische*. Desshalb kann man auch das tönende Saiteninstrument eben sowohl mit der Hand berühren, als das tönende Blasinstrument, ohne dass der Ton gestört würde; aber bei Saiteninstrumenten sowohl, als, was bisher gleichfalls gar nicht beachtet wurde, auch bei Blasinstrumenten, hat diess Berühren dennoch seine Grenzen, wenn der Ton nicht geschwächt, oder auf eine andere Weise modificirt werden soll.

Spannen wir zu dem Ende eine Saite, die sehr wenig Masse besitzt, an irgend einem Körper, der nicht sehr leicht zum Mitschwingen zu bewegen ist, z. B. an einer massiven Mauer, zu einer beliebigen Tonhöhe, und bringen sie durch Anziehen mittelst des Fingers zum *Schwingen*: der Ton der Saite wird schon in geringer Entfernung nicht mehr zu hören seyn.

Verbinden wir hingegen die nämliche Saite, mittelst eines langen hölzernen Leiters, mit einem, so entfernt als möglich stehenden, Resonanzboden: so wird der *Ton sehr laut*, und zwar nicht von der Saite, sondern vom *Resonanzboden aus* erschallen.

Ich nahm, um diese Erfahrung auffallender zu machen, von meinem Flügel alle Saiten weg, spannte sie, mittelst einer oft veränderten Vorrichtung, senkrecht unter einander, in der alten Ordnung, an einer massiven Mauer auf, und brachte sie, blos mittelst eines vom Steg ausgehenden Leiters aus Fichtenholz, durch eine kleine Oeffnung in der nämlichen Wand, mit dem im Neben-

zimmer stehenden Resonanzboden in Verbindung. An den Saiten brachte ich eine Claviatur mit Winkelhaken an, wie man sich ihrer bei senkrecht stehenden Fortepiano's bedient, und so vermochte ich dann Melodien zu spielen, die nur der im Nebenzimmer befindliche Zuhörer sehr deutlich und rein vernahm, während sie dem Spielenden selbst nur als ein leises, kaum vernehmliches Geräusch erschienen.

In der Reihe meiner Experimente weiter schreitend, habe ich auch die Theorie der bisher sogenannten *Resonanzböden*, die man immer nur als Verstärker, Wiederschaller des Tones, keineswegs als *tönende Körper* selbst behandelte, näher untersucht, und gefunden, dass, wenn man, von den wahren Grundsätzen geleitet, von der, bisher blos durch Empirie ausgemittelten, schachtelförmigen Form der Resonanzböden abweicht, Instrumente construiren kann, die, bei der Hälfte des jetzigen Umfanges, das Dreifache gewöhnlicher Instrumente leisten; ich habe gefunden, dass gerade diejenige Bauart eines Resonanzbodens die beste sey, welche ihn verhindert, *Transversalschwingungen* zu machen, oder sich als *Ganzes* zu bewegen, ohne dass seine innere Elasticität dadurch gehemmt werde.

Es ist ein bisher noch gar nicht beachtetes Gesetz, dass ein sogenannter Resonanzboden gerade an jenem Puncte von einem schwingenden Körper am stärksten zum Tönen gebracht wird, der in Beziehung auf den ganzen Körper der unbeweglichste ist, ohne seine Verbindung mit dem ganzen tönenden Gehäuse zu verlieren. Diess ist der Zweck der sogenannten Seelen, die man unter flache Resonanzböden leimt und leimen muss.

Von dieser Erfahrung kann man sich sehr leicht durch Hülfe einer Stimmgabel überzeugen. Je entfernter die schwingende Stimmgabel von der Seele eines flachen Resonanzbodens aufgesetzt wird, je mehr beweglich also die Fläche des Resonanzbodens ist, desto schwächer ist der erscheinende Ton; je näher die schwingen-

de Stimmgabel der Seele rückt, desto lauter klingt der Ton.

Aus diesen Erfahrungen erklärt sich auch, was *Wheatstone* als eine sogenannte Polarisation des Schalles entdeckt haben wollte. Er hatte nicht beobachtet, dass jeder Leiter, der die Schwingungen eines Körpers auf den andern übertragen soll, so wenig als möglich in der Art beweglich seyn dürfe, dass er, als Ganzes, dem als Ganzes schwingenden Körper nachgeben könne, weil eben diese Totalbewegung verhindert, dass die Molecularschwingung des tonerregenden Körpers die inneren Molecüle des Leiters gehörig erschüttere. Bringe ich demnach den Stiel einer schwingenden Stimmgabel rechtwinkelig auf einen vertical frei stehenden Leiter, so wird, da sich der Stiel und die Molecüle des Stiels immer in der Bahn der schwingenden Zinken der Stimmgabel bewegen müssen, auch der freistehende Leiter in dieser Richtung bewegt werden. Macht demnach die Ebene der Schwingungsbahn der Zinken mit der Richtung des Leiters einen rechten Winkel: so wird auch der Leiter in dieser Richtung und mit der Ebene des Resonanzbodens parallel bewegt werden; er kann also auf den Resonanzboden vertical nur sehr schwach wirken. Liegt hingegen die Ebene der Schwingungsbahn der Zinken in der Richtung des Leiters, also vertical auf der Ebene des Resonanzbodens, so wird auch die Wirkung oder der Stoss des Leiters auf den Resonanzboden die grösste, nämlich die senkrechte seyn.

Hätte man obiges bestimmte Gesetz der Unbeweglichkeit jedes tönenden Körpers als Ganzes gekannt, so hätte man den *Wheastone*'schen Leiter nur gehörig befestigen dürfen, und alle *Polarisation* des Tones wäre sogleich weggefallen. Man versuche nur und setze das eine Ende eines hölzernen cylindrischen Leiters auf den Steg eines Pianofort's, etwa dahin, wo die Saiten des $\overline{\overline{a}}$ und $\overline{\overline{h}}$ liegen, und lege nun auf das obere Ende des Leiters den gerade bis dahin reichenden Deckel des Pianofort's, der vermittelst seiner Schwere den Leiter hinlänglich fest gegen den Steg drückt und ihn dadurch völlig unbeweglich macht: so wird

der Ton, man mag die rechtwinkelig an dem Leiter angesetzte schwingende Stimmgabel drehen wie man will, immer der nämliche bleiben, d. h. von gleicher Stärke u. s. w.

Ich habe in meinem grössern Werke bewiesen, dass die gewölbte Bauart der Violine aus dem eben angeführten Grunde mit äusserst sicherm glücklichen Tacte gefunden und gewählt, und dass die sogenannte Stimme dieses Instrumentes blos eine Krücke sey, welche durch ihre versuchsweis ausgemittelte Stelle die Verschiedenheit der Spannung und der Schwingung der Saiten und Töne ausgleicht. In der That geht es hier mit der Stimme, wie den englischen Optikern mit ihren achromatischen Linsen; sie schleifen eine unsägliche Menge, und suchen dann probirend diejenigen aus, welche am Besten zusammen passen. Ich habe eine Maschine erfunden, wodurch jede gut gearbeitete Geige in allen Tönen von bewunderungswerther Gleichheit und Stärke gemacht wird, und eine Theorie, die mir in den meisten Fällen das leistet, was dem Optiker seine Formel gewährt. Auch die sogenannten *F* Löcher an den Geigen bedingen gerade durch ihre Gestalt und ihre Stelle *Klang* und *Fülle* und *Dauer* des Tons, und eine viereckige Geige nach *Savart's* Vorschlage, mit geraden *F* Löchern, ist ein Unding, durch das sich nur der curiose Dilettant betrügen lassen kann. Man versuche es nur, und gebe *Paganini* oder *Lafont* eine solche Geige in die Hand, lasse sie in einem Odeon spielen, und höre dann ihr Urtheil und das des Publicums. Gerade den eigenthümlichen *glänzenden*, *schwellenden*, fliessenden, dauernden *gläsernen Geigenton*, der eine ächte *Amati* oder *Guarneri* charakterisirt, kann solch ein Instrument nie bekommen — es bleibt immer eine Schachtel.

(Fortsetzung folgt.)

Zur organischen Chemie.

Zusammenstellung der neuesten wichtigsten Entdeckungen im Gebiete der organischen Chemie,

von

Ad. Duflos.

(Fortsetzung von S. 159 - 168.)

Benzamid (Benzoylamid).

Mit diesem Namen haben die Herren Verfasser den Körper belegt, welcher durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Cyan- oder Chlorbenzoyl gebildet wird. Die Absorption findet in letzterm Fall unter starker Erhitzung Statt, und die Flüssigkeit verwandelt sich in eine weisse, feste Masse, die aus Salmiak und Benzamid besteht. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird das Chlorammonium entfernt, und das zurückbleibende Benzamid alsdann in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Auflösung setzt es sich in Krystallen ab.

Um das Benzamid in möglichst grösster Menge und Reinheit zu erhalten, ist es erforderlich, das Ammoniak in vollkommenster Trockenheit anzuwenden, und das Chlorbenzoyl vollständig damit zu sättigen, welcher letztere Umstand nur langsam und schwierig erreicht werden kann. Unter gewissen, nicht näher ermittelten Umständen, besonders aber, wie es scheint, wenn das anzuwendende Chlorbenzoyl nicht vollständig von aufgelöstem Chlorgase befreit worden war, bemerkt man bei der Sättigung mit Ammoniakgas die Bildung eines ölartigen Körpers von aromatischem, bittermandelölartigen Geruche, wodurch das entstandene Benzamid die Eigenschaft erhält, *beim Erwärmen* mit Wasser, bevor es sich auflöst, zu ei-

nem Oele zu schmelzen und sich aus der Auflösung wieder in Gestalt von Oeltropfen abzusetzen, die erst nach einiger Zeit erstarren.

Das reine Benzamid zeigt bei seiner Krystallisation eine merkwürdige Erscheinung. Aus der kochend heiss gemachten Auflösung setzt es sich bei raschem Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Langsam erkaltend und bei einem gewissen Grade der Concentration erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die aus sehr feinen, seideartigen, dem Caffeïn ähnlichen Krystallnadeln besteht. Nach einem oder mehreren Tagen, oft schon nach einigen Stunden sieht man in dieser Masse einzelne grosse Höhlungen entstehen, in deren Mittelpuncte sich ein einzelner grosser, oder einige grosse, wohl ausgebildete Krystalle befinden, in welche sich die seidenglänzende Modification verwandelt hat, und nach und nach breitet sich diese Umwandelung der Form durch die ganze Masse aus.

Die Krystallform des Benzamids ist eine gerade rhombische Säule, deren scharfe Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, welcher ein deutlicher Blätterdurchgang ganz parallel geht, auf welche Fläche Zuschärfungen des Endes gerade aufgesetzt sind. Durch vorherrschende Fläche jenes Blätterdurchgangs erscheinen die Krystalle gewöhnlich als rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zugeschärftem Rande. Sie haben einen starken Perlmutterglanz, sind durchsichtig und zeigen gegen Wasser etwas Fettiges, so dass sie leicht auf der Oberfläche schwimmen bleiben.

Das Benzamid schmilzt bei 115° zu einer wasserklaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer grossblättrig krystallinischen Masse erstarrt, worin man häufig Höhlungen mit wohl ausgebildeten Krystallen findet. Bei stärkerm Erhitzen geräth es ins Kochen und destillirt unverändert über. Sein Dampf riecht bittermandelölartig. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit russender Flamme. Leitet man seinen Dampf durch eine glühende enge Glasröhre, so wird es nur zu einem geringen Theile zersetzt

und ohne dass sich eine Spur von Kohle absetzt. Der grösste Theil geht unzersetzt über, gemengt mit einer gewissen Menge eines eigenthümlichen Oeles, welches letztere auch bei Destillation von Benzamid mit einer überwiegenden Menge wasserfreien kaustischen Baryts, unter gleichzeitiger Entwickelung von Ammoniak und anscheinender Verwandelung des wasserleeren Baryts in Hydrat, erhalten wird. Es ist ein farbloser ölartiger Körper, leichter als Wasser und unauflöslich darin. Es besitzt einen aromatischen, süsslichen Geruch, nicht unähnlich dem des flüssigen Chlorkohlenstoffes (C^2 Cl^5), und zeichnet sich besonders durch seinen fast zuckersüssen Geschmack aus. Es verbrennt mit heller Flamme und wird weder durch kaustische Alkalien, noch durch concentrirte Säuren verändert; Kali lässt sich darin bei gelinder Wärme ohne Veränderung schmelzen.

Dieses Oel, bemerken die Herren Verfasser, ist also offenbar eine eigenthümliche Substanz, die durch ihr Verhalten eine ganz einfache Zusammensetzung anzudeuten scheint und gewiss alle Aufmerksamkeit verdient. Sie wird auch in beträchtlicher Menge und ohne Begleitung von Ammoniak entwickelt, wenn man Benzamid mit Kalium zusammen schmelzt, wobei sich dieses, ohne besondere Heftigkeit, fast ganz in Cyankalium zu verwandeln scheint.

In kaltem Wasser ist das Benzamid so wenig löslich, dass die Auflösung kaum Geschmack besitzt. Durch Kochen damit erleidet es keine Umwandelung. In Alkohol ist es sehr leicht löslich; auch von kochendem Aether wird es aufgelöst, und kann daraus besonders regelmässig krystallisirt erhalten werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur mit kaustischem Kali übergossen, entwickelt das Benzamid durchaus kein Ammoniak. Eben so wenig giebt seine Auflösung, bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Eisenoxydsalze vermischt, einen Niederschlag, wie überhaupt dieselbe mit keinem Metallsalz eine Reaction giebt; dagegen entsteht beim Sieden Trübung und Niederschlag von benzoësaurem *Eisenoxyd.* Mit einer concentrirten Auflösung von kausti-

schem Kali gekocht, entwickelt sich Ammoniak in Menge und es entsteht benzoësaures Kali.

Löst man das Benzamid in einer starken Säure im Kochen auf: so verschwindet es, und aus der erkaltenden Auflösung scheidet sich statt dessen Benzoësäure in Krystallen ab, während sich zugleich ein Ammoniaksalz bildet. Bei Anwendung von concentrirter heisser Schwefelsäure sublimirt sich die gebildete Benzoësäure.

Die vollkommene Analogie zwischen Benzamid und Oxamid, welche aus dem oben beschriebenen Verhalten des erstern hervorgeht, wird durch die Art seiner Zusammensetzung noch mehr bestätigt. Die Ergebnisse zweier Analysen führten nämlich zu folgenden Resultaten:

	Nach den Versuchen.		Berechnung nach MG.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	69,954	69,816	14 At.	1070,118	69,73
Wasserstoff	5,780	5,790	14 —	87,360	5,69
Stickstoff	11,563	11,562	2 —	177,036	11,53
Sauerstoff	12,603	12,832	2 —	200,000	13,05
	100,000	100,000		1534,514	100,00

woraus folgt, dass die Zusammensetzung des Benzamids der 1 MG. benzoësauren Ammoniaks weniger 1 MG. Wasserbestandtheilen entspricht.

Benzoëaether.

Die Beobachtung, dass Chlorbenzoyl sich mit Alkohol in Benzoëäther und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, veranlasste die Herren *Wöhler* und *Liebig* auch diese Verbindung einer wiederholten analytischen Untersuchung zu unterwerfen, zumal da die eben berührte Entstehungsweise derselben mit der diesem Körper von *Dumas* beigelegten Zusammensetzung nicht wohl in Einklang gebracht werden konnte.

0,622 Grm. lieferten 1,632 Kohlensäure und 0,375 Wasser.

Diess giebt für 100 Theile:

	Nach dem Versuche.		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	72,529	18 MG.	1375,866	72,37
Wasserstoff	6,690	20 —	124,796	6,56
Sauerstoff	20,781	4 —	400,000	21,07
	100,000		1900,662	100,00

Diese Verhältnisse entsprechen aber genau einer Verbindung von

1 Atom wasserleerer Benzoesäure $= C^{14}\ H^{10}\ O^{3}$
mit 1 Atom Aether $= C^{4}\ \ H^{10}\ O$

$C^{18}\ H^{20}\ O^{4}$

Benzoïn.

Mit diesem Namen bezeichnen die Herren *Liebig* und *Wöhler* einen, mit dem Benzoylwasserstoff qualitativ und quantitativ gleichartig zusammengesetzten Körper, welcher unter gewissen Umständen aus dem Bittermandelöl entsteht, zwar schon früher von Anderen beobachtet und in chemischen Werken unter dem Namen Bittermandelölcampher aufgeführt, übrigens aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Die genannten Chemiker erhielten diesen Körper unter anderen bei Rectification des Oeles mit kaustischem Kali, wo es auf dem Kali schwimmend zurück blieb; ferner in grosser Menge, als Bittermandelöl mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali mehrere Wochen lang stehen blieb; endlich auch durch Vermischen einer gesättigten wässerigen Lösung von Bittermandelöl mit etwas kaustischem Kali, wo nach mehreren Tagen das Benzoïn anfing, sich in Flocken von feinen Krystallnadeln abzusetzen. In allen diesen Fällen wird das Benzoïn anfänglich mehr oder weniger gelb gefärbt erhalten. Durch Auflösen in heissem Alkohol, Behandeln mit Blutkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man es vollkommen rein und farblos.

In diesem Zustande bildet es klare, stark glänzende, prismatische Krystalle; ist geruch- und geschmacklos; schmilzt bei + 120° zu einem farblosen Liquidum, welches wieder zu einer grossstrahlig krystallinischen Masse

erstarrt. Bei stärkerer Hitze geräth es ins Kochen und destillirt unverändert über. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit heller russender Flamme.

In kaltem Wasser ist es unlöslich; in kochendem löst es sich in geringer Menge auf, und scheidet sich beim Erkalten wieder in feinen Krystallen aus. Von heissem Alkohol wird es in viel grösserer Menge aufgenommen, als von kaltem.

Es wird weder von heisser concentrirter Salpetersäure, noch von einer kochenden Auflösung von Kalihydrat zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure dagegen giebt es im ersten Augenblick eine veilchenblaue Auflösung, die sich bald bräunt, und beim Erwärmen eine tief grüne Farbe annimmt, aber unter Entwickelung von schwefeliger Säure und baldiger Schwärzung der Masse.

1,00 Grm. Benzoïn lieferten bei der Verbrennung 2,860 Grm. Kohlensäure und 0,512 Wasser. Diess giebt für seine Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,079
Wasserstoff	5,688
Sauerstoff	15,233

also dieselben Atomverhältnisse derselben Elemente wie im Benzoylwasserstoff.

In einem Schreiben an *Wöhler* und *Liebig*, die Entdeckung des Benzoyls betreffend, äussert sich *Berzelius* unter anderen folgendermassen:

„Von dem Augenblick an, wo man mit einiger Gewissheit ternäre Atome der ersten Ordnung kennt, welche nach Art der einfachen Körper Verbindungen eingehen, wird es eine grosse Erleichterung beim Ausdruck in der Formelsprache, jedes Radical mit einem einzigen Zeichen zu bezeichnen, wodurch der Begriff der Zusammensetzung, den man ausdrücken will, dem Leser gleich mit Klarheit in die Augen fällt. Ich will diess mit einigen Beispielen erläutern. Wir setzen z. B. *Benzoyl* $C^{14} H^{10} O^{2} = Bz$, so haben wir:

Bz = Benzoylsäure
$Bz\bar{H}$ = Bittermandelöl
$Bz\bar{Cl}$ = Chlorbenzoyl
$B'z$ oder $Bz\,S$ = Schwefelbenzoyl
$Bz + 2\bar{N}\bar{H}^3$ = Benzoylammoniak

Setzen wir nun *Amid* = $\bar{N}\bar{H}^2$, so haben wir:

$Bz + \bar{N}\bar{H}^2$ = Benzamid oder richtiger Benzoylamid
$\ddot{\bar{C}} + \bar{N}\bar{H}^2$ = Oxamid
$K + \bar{N}\bar{H}^2$ = Kaliumamid (Lehrbuch I. 794).
$Na + \bar{N}\bar{H}^2$ = Natriumamid

Setzen wir weiterhin *Oleum vini*, das ich *Aetherin* zu nennen vorschlage, $C^4 H^8 = Ae$, so haben wir:

$Ae + 2\dot{\bar{H}}$ = Alkohol
$Ae + \dot{\bar{H}}$ = Aether
$Ae + \bar{H}\bar{Cl}$ = Salzäther
$Ae + \ddot{\ddot{N}}\dot{\bar{H}}$ = Salpeteräther
$Ae + \dot{Bz}\dot{\bar{H}}$ = Benzoyläther
$Ae\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$ = Weinschwefelsäure nach *Hennel* und *Serullas*.
$Ae + 2\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ = Weinschwefelsäure nach *Wöhler* und *Liebig*.
$2Ae\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$ = Schwefelsäure haltiges Weinöl.
$Ae + \bar{A}\dot{\bar{H}}$ = Essigäther
$2\,Ae + \bar{A}\dot{\bar{H}}$ = Brenzessiggeist
$Ae + 2Pt\bar{Cl}$ = *Zeise's* Aethersalz
? $2\,Ae + 2\dot{Pt}$ = Aetherhaltiges Platinoxydul
? $2\,Ae + 2Pt$ = Aetherplatin.

Nehmen wir versuchsweis an, es gebe ein *Oxyd des Aetherins* = $\dot{Ae}$, so haben wir:

$\dot{Ae} + \dot{\bar{H}}$ = Holzspiritus*)
$2\dot{Ae} + \dot{\bar{H}}$ = Acetal oder *Döbereiner's* neuer Sauerstoffäther*).

Aus diesen beiden letzteren Formeln ersieht man, dass das Acetal zum Holzgeiste sich genau wie Brenzessiggeist zum Essigäther verhält."

---

*) *Vgl. unten* S. 197 und 199 ff.

„Ich glaube aber darauf insistiren zu müssen, dass solche Formeln nur dann einzuführen sind, wenn die Ideen, welche sie ausdrücken sollen, einigermassen zu bestätigten Wahrheiten erhoben sind; sonst würden sie zu babylonischer Verwirrung führen."

II. *Bromverbindungen, entstanden durch Einwirkung von Brom auf absoluten Alkohol.*

Herr Dr. *Loewig* hat den absoluten Alkohol in ähnlicher Weise durch Brom zu zerlegen versucht, wie Herr Professor *Liebig* durch Chlor; die Resultate sind sehr übereinstimmend ausgefallen. Aus der mitgetheilten Untersuchung *) geht hervor, dass die Zersetzungsproducte des absoluten Alkohols folgende sind:

Fester Bromkohlenstoff, welcher wegen zu geringer Quantität nicht quantitativ untersucht werden konnte, mit demjenigen aber identisch zu seyn schien, welchen der Verfasser schon früher in seiner Monographie des Broms beschrieben hat;

Bromkohlensauerstoff, *Bromal*, welches, ähnlich dem Chloral von *Liebig*, durch Einwirkung von Alkali sich in Ameisensäure und *flüssigen Bromkohlenstoff*, unter Bildung von Brommetall, zersetzt;

Ameisensäure,
Bromwasserstoffsäure,
Bromwasserstoffnaphtha,
Schwerer Bromäther,
Wasser,
eine weisse, feste Substanz, die nicht untersucht werden konnte.

Was den Gang der Untersuchung anbelangt, so muss auf die Originalabhandlung selbst verwiesen werden; wir begnügen uns, hier die Beschreibung der neuen unter den genannten Producten auszugsweise wieder zu geben.

---

*) *Ann. der Pharmacie* B. III. S. 288 u. ff.

Bromal.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier Fettflecke macht, welche aber nach einiger Zeit wieder verschwinden. Sein spec. Gew. ist 3,34; sein Siedepunct liegt über 100°. Es lässt sich ohne Veränderung destilliren, schmeckt höchst scharf, brennend und lang anhaltend; sein Geruch ist eigenthümlich durchdringend, und die Augen heftig zu Thränen reitzend. Im Wasser ist es leicht löslich; auch löst es sich augenblicklich im Aether und im Weingeist. Diese Auflösungen besitzen ganz den Geruch und Geschmack des Bromals, reagiren weder sauer, noch werden sie durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es verbindet sich leicht mit Brom, und auch Phosphor und Schwefel werden davon aufgelöst. Von Chlor und rauchender Salpetersäure wird es zersetzt, aber nicht von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Als ein Kennzeichen seiner Reinheit kann das Verhalten zur Schwefelsäure dienen. Es darf nämlich, damit zusammen gebracht, gar nicht rauchen; findet diess Statt, so hängt ihm noch schwerer Bromäther an. Wasserfreie Metalloxyde äussern keine Wirkung, wasserhaltige aber zersetzen es schon bei gelinder Wärme; man erhält Brommetall, Ameisensäure und flüssigen Bromkohlenstoff. Diese Zersetzung erfolgt ohne Farbenveränderung, und ohne Bildung einer gasförmigen Substanz. Leitet man das Bromal über glühendes Eisen, so erhält man Bromeisen, Kohle und Kohlenoxydgas unter Erzeugung von Brommetall, welches mit Kohle vermischt ist.

Dieses letztere Verhalten des Bromals, nebst den Ergebnissen aus der quantitativen Untersuchung seines Bromgehaltes, welcher sich im Mittel dreier Versuche = 83,48 Procent ergab, führten den Verfasser zu dem Schlusse, dass dieser Körper, dem Chloral analog, folgendermassen zusammengesetzt sey:

				Berechnet.
9 MG.	Kohlenstoff	=	687,933	9,887
12 —	Brom	=	5869,800	84,305
4 —	Sauerstoff	=	400,000	5,749
			6957,733 *)	99,941

Das Bromal verbindet sich mit Wasser zu Bromalhydrat, welches aus gleichen MG. beider Körper zusammengesetzt ist. Der Herr Verfasser erhielt das Bromalhydrat in Krystallen von der Grösse eines Zolls und der Form des Kupfervitriols, als ein Gemenge von Bromal und einer kleinen Menge Wassers 8 bis 10 Tage, und noch länger, sich selbst überlassen wurde. Werden diese Krystallen, gepulvert und mit Wasser befeuchtet, längere Zeit stehen gelassen, so erhält man kein zweites Hydrat des Bromals.

Flüssiger Bromkohlenstoff.

Von dieser Verbindung, welche durch Zersetzung des Bromals mittelst Kali oder Natron erhalten wurde, äussert der Verfasser, dass er Ursache habe zu glauben, dass sie sich fast aus allen solchen organischen Körpern, die man als indifferent bezeichnet, darstellen lässt, wenn man dieselben im verdünnten Zustande mit Brom behandelt; denn bei allen Destillationen dieser Körper mit Wasser und Brom erhält man ein Destillat, welches ganz die Eigenschaften dieses Bromkohlenstoffes zeigt; grössentheils aber bildet er sich in so geringer Menge, dass er in dem überdestillirten Wasser aufgelöst bleibt.

Es ist eine wasserhelle, tropfbare Flüssigkeit von 2,13 spec. Gewicht und äusserst angenehmem gewürzhaften Geruch und süssem eigenthümlichen Geschmacke, welchen er dem Wasser, worin er nur sehr wenig löslich ist, mittheilt. Er lässt sich nicht entzünden, und wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, bemerkt man eine trübe russige Flamme, die nach einiger Zeit erlöscht. Kalium wirkt in der Kälte auf diesen Bromkohlenstoff nicht ein; aber im Dampfe desselben erhitzt, verbrennt es mit lebhaftem Licht,

*) Nach berichtigten Mischungsgewichten. D.

unter Absatz von Kohle, zu Bromkalium. Wird der Bromkohlenstoff in Gasform über glühenden Baryt oder Kalk geleitet: so erhält man Brommetalle und kohlensausaures Metalloxyd neben etwas Kohle. Werden die Dämpfe über glühendes metallisches Eisen geleitet, so erhält man Brommetalle, die mit Kohle umgeben sind, aber sonst keine brennbare gasförmige Substanz. Wird er durch eine glühende Glasröhre geleitet: so zerfällt er zum Theil in Kohle und Bromgas, ein Theil aber geht unverändert durch die Röhre. Er ist in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen löslich, und seinerseits selbst ein Auflösungsmittel für Iod, Schwefel und Phosphor, welche beide letzteren Substanzen jedoch davon nur in geringer Menge aufgenommen werden.

100 Theile Bromkohlenstoff enthielten im Mittel zweier Analysen 93,245 p. C. Brom. *Löwig* glaubte schliessen zu können, dass er aus 1 MG. Kohlenstoff und 2 MG. Brom bestehe, indess zeigt *Liebig* in einer Anmerkung, dass bei Berechnung der Analyse nach richtigen MG. das Resultat sich sehr wohl dem Verhältnisse von 2 MG. Kohlenstoff gegen 5 MG. Brom nähert, welches eine analoge Zusammensetzung ist, als dem durch Zersetzung des Chlorals mit wässerigen Alkalien entstehenden Chlorkohlenstoffe zukommt, nämlich für 100 Theile:

94,04	Brom,
5,86	Kohlenstoff.
100,00	

Bromwasserstoffnaphtha.

Diess ist dieselbe Verbindung, welche von *Serullas* zuerst dargestellt, aber nur sehr unvollkommen beschrieben worden ist.

Sie hat einen starken, angenehm süsslichen, hintennach etwas brennenden, lang anhaltenden Geschmack und ätherischen, durchdringenden Geruch. Sie entzündet sich nur schwierig, und brennt, wenn man sie mittelst eines Glasstabes in die Spirituslampe bringt, mit einer sehr schönen grünen Flamme, ohne Russ und mit starkem Geruche nach Bromwasserstoffsäure. Durch ein glühendes Glasrohr

geleitet, zerfällt sie in ölbildendes Gas und Bromwasserstoffsäure; glüht die Röhre weiss, so setzt sich in derselben Kohle ab. Vom Wasser wird die Flüssigkeit nur wenig aufgenommen, ertheilt aber doch demselben den süsslichen Geschmack und ätherartigen Geruch. Aether und Alkohol mischen sich damit nach allen Verhältnissen. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird sie nicht zerstört, auch nicht von Kalium. Ihr spec. Gewicht ist 1,4.

III. *Acetal* (*Sauerstoffäther.*)

Herr Prof. *Liebig* hat die Details der von ihm unternommenen Analyse des Sauerstoffäthers, worüber bereits im N. Jahrb. B. V. S. 363 eine Notiz mitgetheilt wurde, so eben bekannt gemacht*). Er erhielt den Aether von *Döbereiner*, welcher ihn nach der im N. Jahrbuche B. IV. S. 466 bezeichneten Weise bereitet hatte. Dieses Verfahren ist nun allerdings von dem frühern unterschieden, und liefert auch, wie aus *Liebig's* vergleichenden Versuchen hervorgeht, ein in seinen Eigenschaften abweichendes Präparat. *Liebig* betrachtet daher letzteres als einen ganz neuen Körper und nennt ihn *Acetal*, indem der Name Sauerstoffäther einer mit den Resultaten der Analyse gar nicht übereinstimmenden Ansicht von seiner Zusammensetzung Raum giebt.

Nach wiederholter Behandlung mit Chlorcalcium und Rectification über demselben in einem ganz trockenen Apparate, besass dieser Körper ein spec. Gewicht von 0,823 bei 20° und sein Siedepunct war bei 27″ 9‴ = 95,2° C.

Auf die bekannte Art mit Kupferoxyd verbrannt lieferten:

I.	0,397	0,860 Kohlensäure und	0,400	Wasser
II.	0,400	0,862 - - -	0,417	-
III.	0,388	0,830 - - -	0,394	-

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	59,917	59,77	59,17
Wasserstoff	11,222	11,58	11,29
Sauerstoff	28,861	28,65	29,64

---

*) *Ann. der Pharmacie* Bd. V. S. 25 ff.

Die Resultate in den zwei letzten Analysen sind durch Verbrennung der mehrmals über Chlorcalcium rectificirten, Substanz erhalten worden; da sich hierdurch die Zahlen nicht geändert haben: so kann man wohl daraus entnehmen, dass der Körper wasser - und weingeistfrei gewesen ist.

Auf Volumtheile berechnet ergeben diese Zahlen folgende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	8 At.	611,496	59,72
Wassesstoff	18 -	112,316	10,97
Sauerstoff	3 -	300,000	29,31

woraus hervorgeht, dass die Veränderung, welche der Alkohol durch die Aufnahme von Sauerstoff unter Mitwirkung des Platinschwarzes erleidet, lediglich auf einer theilweisen Oxydation des Wasserstoffes beruht, gleichwie von der in ähnlicher Weise vor sich gehenden Essigsäurebildung bekannt ist.

Herr Prof. *Liebig* giebt mehrere Formeln an, nach welchen die secundäre chemische Constitution des Acetals dargestellt werden kann. Man kann ihn betrachten als eine Verbindung:

von 1 At. wasserleerer Essigsäure =	4 C	6 H	3 O
mit 3 - Aether . . . . =	12 C	30 H	3 O
	16 C	36 H	6 O

oder nach *Berzelius* (vgl. S. 192) als Aetherinoxydhydrat = $2\,\dot{Ae} + \dot{\text{H}}$.

In Bezug auf die Formel von *Döbereiner* (vgl. a. a. O. S. 364), nach welcher sich die procentische Zusammensetzung des Acetals = 60 Kohlenstoff, 12 Wasserstoff und 28 Sauerstoff ergeben würde, bemerkt *Liebig*, dass sie in keinem Falle richtig seyn könne, weil sie einen Verlust von 0,7 p. C. Wasserstoff voraussetzt, während doch bei Analysen dieser Art stets mehr, aber nie weniger Wassser erhalten wird.

Was nun endlich *Döbereiner's* frühere Bereitungsart des Sauerstoffäthers und das hierdurch erhaltene Product anlangt, so äussert sich *Liebig* darüber folgendermassen:

„Die Art der Bildung des Acetals durch Platinschwarz widerspricht für sich nicht der Möglichkeit, diese Substanz durch Destillation von Braunstein, Schwefelsäure und Weingeist darzustellen, ich habe aber in dieser Beziehung vergebliche Versuche angestellt.“

„Das Destillat, sowie man es nach der Vorschrift von *Döbereiner* erhält, besitzt einen von dem Acetal verschiedenen Geruch und reducirt, für sich oder mit Aetzammoniak vermischt, salpetersaures Silberoxyd; mit Zusatz von Kali erhitzt, entsteht *sogleich* das braune oder gelbe Harz.“

„Reines Acetal, für sich oder in Weingeist aufgelöst, reducirt hingegen Silbersalze nicht; und wird es mit einer weingeistigen Auflösung von Kali vermischt und ohne Zutritt der Luft erwärmt, so bleibt es unverändert, lässt man es aber damit bei Zutritt der Luft kochen, so entsteht nach einiger Zeit braune Färbung, die beständig zunimmt. Füllt man zwei Glasröhren mit einer weingeistigen Lösung von Kali, setzt Acetal zu und verschliesst die eine, während die andere offen bleibt: so sieht man, dass in der offenen Röhre sich die Flüssigkeit von der Oberfläche abwärts immer dunkeler färbt, bis sie zuletzt braun geworden ist; in der verschlossenen Glasröhre bemerkt man nicht die geringste Veränderung. Die alkalische Flüssigkeit nimmt dabei einen seifenartigen widrigen Geruch an. Wird diese Mischung in ein weites Gefäss gebracht, welches durch eine gebogene Röhre verschlossen ist, so sieht man an dem Steigen des Wassers, dass eine Sauerstoffabsorption vor sich geht.“

IV. *Holzgeist**).

Dieses, dem Weingeiste so ähnliche, Product wird bei der Destillation des Holzessigs erhalten; es ist in diesem Zustande sehr unrein, durch eine pechartige Materie gefärbt und mit einem empyreumatischen Oele gemischt, welches noch flüchtiger ist, als der Holzgeist selbst, und von dem es nach den bekannten Methoden wohl noch nie vollkommen getrennt worden ist.

---

*) *Ann. d. Pharm.* Bd. V. S. 32 ff.

Die Scheidung dieses farblosen empyreumatischen Oeles von dem Holzgeiste gelingt hingegen leicht, äussert Herr Prof. *Liebig*, wenn man ihn zuerst rectificirt, und das Destillat alsdann mit Chlorcalcium sättigt. Der Holzgeist löst nämlich, wie der Weingeist, eine bedeutende Menge Chlorcalcium auf, und das brenzliche Oel wird hierbei abgeschieden und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, von der es leicht abgenommen werden kann. Wenn man zuletzt den Rückstand im Wasserbade destillirt, mit der Vorsicht, dass die erste Portion für sich gesammelt wird, so erhält man in dem, was nachher übergeht, reinen Holzgeist, den man durch fortgesetzte Rectificationen über frisches Chlorcalcium, bis sein Siedepunct constant ist, von allem Wasser befreit.

Der reine Holzgeist ist farblos, dünnflüssig, von durchdringendem Aethergeruch, und von beissendem pfefferartigen Geschmack; er siedet unter 28 Zoll Luftdruck bei 60° C., sein spec. Gew. ist bei 18° = 0,804, er brennt mit einer wenig leuchtenden blauen Flamme.

Drei- und viermal über Chlorcalcium rectificirter Holzgeist ergab bei viermal wiederholter Analyse folgende Resultate:

	I. u. II.	III. u. IV.		Berechnet nach MG.	
Kohlenstoff	54,747	54,753	2 MG.	152,814	53,83
Wasserstoff	10,753	11,111	5 —	31,190	10,97
Sauerstoff	34,500	34,136	1 —	100,100	35,20
	100,000	100,000		284,104	100,00

Nach dieser Zusammensetzung lässt sich der Holzgeist betrachten, als eine Verbindung von

1 At. Aether	=	4 C	10 H	1 O
mit 1 „ Sauerstoff	=	—	—	1 —
		4 C	10 H	2 O

Die Quantität des Wasserstoffes, bemerkt Herr Prof. *Liebig*, beträgt in der ersten und zweiten Analyse weniger als die theoretische Zusammensetzung voraussetzt. Dieser Fehler liegt in der ersten Analyse, welche 10,4 Wasserstoff und 53,08 Kohlenstoff gegeben hat; in den 3 übrigen wurde aber ganz übereinstimmend 11,11 Was-

serstoff erhalten; diese Abweichung in der ersten Analyse kann nur einem Fehler in dem Abwägen der Substanz zugeschrieben werden.

V. *Coniin.*

Der endlich Hrn. Prof. *Geiger* geglückten Isolirung des wirksamen Bestandtheiles des Fleckenschierlings ist bereits im N. Jahrbuche B. IV. S. 127 Anm. Erwähnung geschehen. *Liebig* *) hat das, von *Geiger* dargestellte, reine *Coniin* analysirt und folgende Resultate erhalten, welche die Eigenthümlichkeit und Selbstständigkeit desselben als organisches Alkali nicht allein vollständig ausser Zweifel setzen, sondern auch das von *Liebig* für die organischen Salzbasen aufgefundene Gesetz, dass der Stickstoffgehalt ihre Sättigungscapacität bestimmt, möge er nun als Ammoniak darin enthalten seyn oder nicht, bestätigen:

Kohlenstoff	66,913	=	12 MG.	917,2440
Wasserstoff	12,000	=	28 —	174,7144
Stickstoff	12,805	=	2 —	177,0360
Sauerstoff	8,282	=	1 —	100,0000
	100,000	=		1368,9944

VI. *Atropin und Hyoscyamin.*

In B. IV. S. 127 des N. Jahrbuches theilte Herr Hofrath *Brandes* die Nachricht mit, dass ihm abermals die Darstellung des wirksamen Bestandtheiles des Toll- und des Bilsenkrauts in isolirter Gestalt gelungen sey, und beschrieb später in den *Annalen der Pharmacie* die weiteren Eigenschaften dieser Substanzen weitläufig. Späterhin sah sich indess *Brandes*, durch die negativ ausgefallenen Resultate der Wiederholung seiner Versuche durch *Geiger* und *Hesse*, so wie auch wiederholter eigenen Versuche, genöthigt, seine das Atropin und Hyoscyamin betreffende Angaben zum grössten Theile

*) Magaz. der Pharmacie XXXVI. S. 159.

zurück zu nehmen, und seine eigene Ueberzeugung dahin auszusprechen: dass die von ihm beschriebenen Substanzen keineswegs als die wirksamen Bestandtheile jener Pflanzen betrachtet werden könnten, da sie, Thieren ins Auge gestrichen, *nicht die geringste Erweiterung der Pupille bewirkten*, welche Wirkung unstreitig wohl zu den charakteristischesten Eigenschaften dieser narkotischen Principe gerechnet werden muss *).

Was indess den Bemühungen von *Brandes* nicht gelang, haben *Geiger* und *Hesse* erreicht, nämlich die Isolirung eines *wirklichen Atropins* und *Hyoscyamins*. Das erste Heft des neuen Jahrganges der *Annalen der Pharmacie* (B. V. H. I.) enthält den ersten Theil der diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung, auf welche noch einmal zurück zu kommen, wir nach ihrem vollständigen Erscheinen nicht unterlassen werden. Für jetzt begnügen wir uns mit der Angabe, dass Atropin und Hyoscyamin sich beide darin vom Coniin wesentlich unterscheiden, dass sie nicht flüssig und flüchtig, sondern fest, krystallisirbar und ohne Zersetzung nicht zu verflüchtigen sind.

Zur Mineralchemie und Krystallographie.

1. *Analyse des Schwefelblei haltigen Tellurgoldes von Nagyag,*

von

Berthier **).

Das einzige Tellurerz, wovon man sich in Paris eine hinlängliche Menge verschaffen kann, um das Tellur

*) Diese Erklärung hat Hr. Hofr. *Brandes* sowohl in den *Annalen der Pharmacie* B. V. H. I., als auch in einer brieflichen Mittheilung an den Unterzeichneten abgegeben.
D. H.

**) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* B. LI. S. 150 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

darzustellen, gehört zu denen, welche in den Sammlungen die Namen *Blättererz* und *Weisstellur* führen; es ist aber nicht dasselbe, welches *Klaproth* analysirt hat, sondern macht eine eigenthümliche Art aus.

Dieses Erz kommt von Nagyag. Es sind krumme, und einander durchkreuzende Blätter, in krystallisirtem rosenrothen Manganspath und weissem Quarz eingesprengt; die Farbe ist eisenschwarz, ins Bleigraue übergehend, sehr glänzend. Von aller Gangart befreiet, beträgt sein spec. Gewicht 6,86.

Die Analyse ergab:

Gold . . .	0,067
Tellur . .	0,130
Blei . . .	0,631
Antimon .	0,045
Kupfer . .	0,010
Schwefel .	0,117
	1,000

Diess entspricht:

Goldtellurid ($Au\,Te^3$)	0,197
Bleisulfurid ($Pb\,S$)	0,729
Antimonsulfurid ($Sb\,S^3$) . . .	0,062
Kupfersulfurid ($Cu\,S$)	0,012
	1,000

Demnach wäre die stöchiometrische Formel dieses Minerals $Au\,Te^3 + Sb\,S^3 + 9Pb\,S$. Da diese Formel aber etwas complicirt ist, so wäre es wohl möglich, dass es ein Gemeng aus Bleiglanz und der Species $Au\,Te^3 + Sb\,S^3$ sey.

Die Eigenschaften dieses Minerals sind folgende:

Mit Wasser verdünnte und gelind erwärmte Salpetersäure greift es langsam an, löst alles Blei, Tellur und Kupfer auf, und hinterlässt metallisches Gold mit Antimonoxyd, Schwefel und einer sehr geringen Menge schwefelsauren Bleies vermengt. Concentrirte siedende Salpetersäure verwandelt es in ein Gemisch aus schwefelsaurem, antimonsaurem und tellursaurem Bleioxyde, worin das Gold zerstreut zurückbleibt; die Auflösung enthält Schwefelsäure, Tellursäure, das ganze Kupfer und etwas Blei.

Mässig verdünnte Salzsäure greift es in der Kälte gar nicht an, löst aber mit Leichtigkeit dessen Gangart, das kohlensaure Mangan, auf. Man kann es daher mittelst dieses Reagens mit Leichtigkeit reinigen. Zu diesem Behufe zerstösst man es gröblich, digerirt es mit Salzsäure unter öfterem Umschütteln so lange, als noch Aufbrausen stattfindet; dann wird es mit vielem Wasser gewaschen. Wäre etwa die metallische Substanz mit Quarz untermengt, so müsste man, nach der Behandlung mit Salzsäure, die reinen Theile mittelst einer Zange und mit Hülfe der Loupe hinwegnehmen, den Rest zerreiben und schlämmen.

Das fein gepulverte Mineral wird durch anhaltendes Sieden mit concentrirter Salzsäure vollständig zerlegt; aller Schwefel entweicht als Schwefelwasserstoffgas, alles Blei, Antimon und Kupfer werden aufgelöst und als Rückstand bleibt reines Tellurgold. Durch Analyse dieses Rückstands und der salzsauren Lösung gelangt man nun leicht zur Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile des Minerals, mit Ausnahme des Schwefels, den man aus dem Gewichtsunterschied oder durch einen besondern Versuch bestimmt. Um den Rückstand zu analysiren reicht es hin, denselben mit reiner Salpetersäure zu kochen, nachdem man vorher dessen Gewicht bestimmt hat. Das Tellur wird vollständig gelöst; man wägt das Gold, und erhält so das Verhältniss beider Substanzen. Was die salzsaure Lösung anlangt, so wird diese eingeengt, das niederfallende Chlorblei gesammelt, die Mutterlauge zur Trockene verdampft, der Rückstand von Neuem in einer grossen Menge Wassers aufgenommen, wodurch Chlorblei und Chlorkupfer aufgelöst, das Antimon aber fast vollsändig gefällt wird; die Analyse der Flüssigkeit beendet man endlich auf dem gewöhnlichen Wege.

Durch Schmelzen des Nagyager Erzes mit Glätte und nachheriges Coupeliren des Bleikornes kann der ganze Goldgehalt ausgezogen werden; damit sich das Blei, ohne Schlacken zu bilden, in die Kapelle einziehe, ist es nöthig, mindestens 20 Theile Glätte auf 1 Theil des Erzes anzuwenden.

Er wurden folgende drei Versuche angestellt:

Erz	10 Gr.	10 Gr.	10 Gr.
Glätte	40 Gr.	80 Gr.	200 Gr.

Der erste Versuch gab 17 Gr. äusserst brüchiges Blei von körnigem schwarzen Bruch, und eine undurchsichtige glasige Schlacke von schön schwarzer Farbe. Das Bleikorn hinterliess beim Abtreiben nur 0,044 Gold, die Kapelle war aber ganz mit Schlacken bedeckt, worin man eine Menge sehr kleiner Goldkörner erblickte. Die Schlacke liefert bei der Reduction mit schwarzem Fluss ein Bleikorn, welches sich sehr leicht abtreiben liess, ohne eine Spur Gold zurückzulassen; dieses Blei konnte aber nicht rein seyn, denn die Kapelle war, gegen den Rand zu, mit einem Kranze von ziemlich vorspringenden Schlacken umgeben.

Der zweite Versuch lieferte ebenfalls 17 Gr. Blei und eine schwarze Schlacke. Bei der Behandlung dieses Bleies mit Salpetersäure, ergab sich, dass es viel Antimon und Tellur enthielt. Durch Reduction der Schlacken mit schwarzem Flusse wurde ein Blei erhalten, welches sehr blätterig war und viel Tellur, aber keine Spur von Antimon enthielt; in Salpetersäure gelöst, hinterliess es einen unwägbaren goldhaltigen Rückstand.

Der dritte Versuch endlich gab 21 Gr. Blei und eine glasige, hyacynthrothe Schlacke. Das Blei verhielt sich auf der Kapelle wie reines Blei und hinterliess 0,67 Gold. In einem andern ähnlichen Versuche wurde das Blei mit Salpetersäure behandelt, und darin eine kleine Menge Tellur, aber weder Kupfer noch Antimon aufgefunden.

Man kann auch das Nagyager Erz auf Gold prüfen durch unmittelbares Abtreiben mit Blei. Die Operation geht eben so vor sich, wie die einer Bleiglanzprobe, erfordert aber mehr Aufmerksamkeit. Streng genommen, braucht man nur zwei Theile Blei anwenden, aber dann findet auch oft, in den ersten Augenblicken der Oxydation, ein Umherspritzen Statt, die Kapelle bekommt Risse an den Rändern, und man erleidet einen, zuweilen

beträchtlichen, Verlust an Gold. Um ein zuverlässiges Resultat zu erhalten, muss man dem Erze sein achtfaches Gewicht an Blei zusetzen.

Im Allgemeinen ist es bekannt, dass sich aus den geschwefelten Erzen mittelst des schwarzen Flusses niemals die ganze Menge des Goldes herausbringen lässt, weil die Schwefelkalimetalle, welche während dieser Operation entstehen, oft eine beträchtliche Menge von Schwefelgold in Verbindung zurückhalten. Das Nagyager Erz verhält sich gegen dieses Reagens folgendermassen:

Mit 2 Theilen schwarzen Flusses geschmolzen, lieferte es ein sehr dehnbares Bleikorn, 0,455 schwer, und eine dunkel chocoladebraune Schlacke. Das Blei liess sich abtreiben wie reines Blei und hinterliess 0,42 Gold. Die Schlacke wurde in Wasser zertheilt; die Flüssigkeit war wenig gefärbt, enthielt aber doch Schhwefeltellur und wahrscheinlich auch Schwefelantimon. Der unlösliche Theil lieferte, mit 2 Theilen schwarzen Flusses geschmolzen, ein krystallinisches, brüchiges Bleikorn, 0,09 schwer, und eine graue Schlacke. Das Bleikorn gab beim Coupelliren 0,10 Gold, und hinterliess einen braunen, schlackigen Kranz um den Rand der Kapelle. Die Probe hatte also im Ganzen nur 0,052 Gold gegeben, während das Erz 0,067 davon enthielt. In der Schlacke war viel Tellur als Tellurkalium enthalten. Bei Anwendung von drei Theilen des Flusses anstatt zweier, sind die Resultate fast dieselben, das Bleikorn aber wiegt 0,52.

Der Zusatz von metallischem Eisen vermindert die Menge des in den Schlacken zurückbleibenden Goldes, bewirkt aber nicht vollständig die Fällung dieses Metalles. Ein inniges Gemenge von 10 Gr. Erz und 2 Gr. Eisenfeile wurde in einem Schmelztiegel mit einer Lage schwarzen Flusses bedeckt, dann stufenweise bis zum Weissglühen erhitzt. Das Schmelzen ging ohne Aufschäumen vor sich, und man erhielt 5,6 Blei nebst einer krystallinischen Schlacke von dunkeler, schwärzlich grüner, metallähnlicher Farbe. Das Blei lieferte auf der Kapelle ein Goldkorn, 0,50 Gr. schwer, die Kapelle war aber mit bräunlichen Schlacken

bedeckt, welche kleine Körner von feinzertheiltem Metall einschlossen. Die Schlacke, welche das Bleikorn begleitete, gab beim Schmelzen mit 100 Gr. Glätte ein blätteriges und brüchiges Korn wie Antimon, welches beim Abtreiben 0,06 Gr. Gold, d. h. ungefähr den zehnten Theil des ganzen Goldgehaltes des Erzes, hinterliess.

Salpeter, im Ueberschuss angewandt, oxydirt sämmtliche Bestandtheile des Nagyager Erzes, mit Ausnahme des Goldes, welches als feine Körner, in einer spiessglanzhaltigen Bleischlacke zerstreut, zurückbleibt. Diese Schlacke ist selbst wieder von einer salinischen Schlacke bedeckt, in welcher das Tellur sich als tellursaures Alkali befindet. Ein Theil Salpeter reicht zur vollständigen Oxydation eines Theiles des Erzes hin. Wenn man nur eine sehr geringe Menge von diesem Reagens anwendet, so verbrennt nur der Schwefel, und wird, wenn das Verhältniss richtig ist, ganz in Schwefelsäure verwandelt, das Metallkorn ist dann ein basisches Tellurid. Man erhält ein solches Resultat bei Anwendung von 4 Theilen Salpeter auf 10 Theile Erz; das Metallkorn wiegt ungefähr 8 Theile. Schmilzt man endlich das Mineral mit Mengen von Salpeter, welche zwischen den eben angegebenen mitten inne stehen, so werden Quantitäten von Blei, Tellur und Antimon oxydirt, welche mit den respectiven Mengen dieses letzteren und der angewandten Menge des oxydirenden Körpers im Verhältnisse stehen, und die Metallkönige sind dann um so reicher an Gold, je mehr man Salpeter angewandt hat. In allen Fällen verbindet sich nur das Telluroxyd mit dem Kali, und die Oxyde des Bleies und Antimons bilden zusammen eine abgesonderte Schlacke. Es ist demnach einleuchtend, dass, wenn man auf empirischem Wege das richtige Verhältniss des Salpeters zu erforschen sucht, man dann fast die Gesammtmenge des Tellurs in Verbindung mit dem Kali bringen, und so den ganzen Goldgehalt, mit einer geringen Menge Blei, Antimon und Tellur legirt, erhalten kann. Diess ergiebt nun ein sehr einfaches und ökonomisches Verfahren, um aus dem Nagyager Erze die

beiden kostbaren Bestandtheile desselben auszuziehen. Man vollführt die Operation wie folgt.

Man vermischt 10 Theile des gepulverten Erzes mit 8 bis 9 Theilen Salpeter, je nach dem Trockenheitszustande dieses Salzes, und mit 20 Theilen wasserleeren kohlensauren Kali's oder Natrons. Man erhitzt das Gemeng in einem Tiegel stufenweise bis zum Schmelzen, giesst die geschmolzene Masse in eine eiserne Kelle aus und zerreibt sie zu Pulver; man bringt dann in denselben Tiegel ein anderes Gemisch aus 10 Theilen des Erzes und 8 bis 9 Theile Salpeter, aber anstatt des Zusatzes von 20 Theilen kohlensauren Alkali's, welches nur dazu dient, die lebhafte Einwirkung des Salpeters zu mildern, wendet man die, aus der erstern Operation hervorgegangene, Masse an; man schmilzt, giesst aus, beginnt die Schmelzung von Neuem mit 10 Th. Erz u. s. w. Gegen das Ende dieser dritten Operation giebt man ein etwas lebhaftes Feuer, um sämmtliche Substanzen in guten Fluss zu bringen, und lässt das Ganze im Tiegel erkalten. Zerbricht man nun diesen, so findet man am Boden ein gut abgerundetes, krystallinisches, brüchiges Metallkorn, von graulich weisser Farbe, dessen Gewicht ungefähr 1,5 auf 10 Th. des Erzes beträgt. Man setzt es bei Seite, nimmt alle Schlacken hinweg, pulvert, digerirt das Pulver mit einer grossen Menge Wassers und filtrirt. Der Rückstand besteht aus antimonhaltigem Bleioxyd, und kann von keinem Nutzen seyn, wenn die Operation gut ausgeführt worden ist; wünscht man dennoch, das etwa darin enthaltene Gold zu gewinnen, so schmilzt man ihn mit dem doppelten seines Gewichtes schwarzen Flusses, und treibt das dadurch gewonnene Blei ab. Man hat nun noch den Metallkönig, Behufs des Ausbringens des Goldes, und die alkalische Flüssigkeit, Behufs der Fällung des Tellurs, zu behandeln.

Man pulvert das Korn, behandelt es mit reiner Salpetersäure, welche das Blei, nebst der kleinen, etwa noch darin enthaltenen, Menge Tellurs auflöst; man wäscht die salpetersauren Salze sorgfältig aus, und er-

hitzt mit reiner concentrirter Salzsäure, welche das Gold in Gestalt eines braunen Pulvers zurück lässt, und das Antimonoxyd auflöst, womit es vermengt war; man spült es mit saurem Wasser ab und trocknet es.

Man übersättigt die sehr verdünnte alkalische Flüssigkeit mit Schwefel- oder Salzsäure, scheidet den entstehenden gallertartigen Niederschlag von Kieselerde durchs Filter ab, und taucht dann blanke Eisenstäbe in das Filtrat ein; hierdurch wird in sehr kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen, die Gesammtmenge des Tellurs in Gestalt eines schwarzen Pulvers gefällt; man wäscht letzteres sorgfältig aus, trocknet es und erhitzt es in ausgezogenen Glasröhren oder kleinen Retorten, um das Tellur als Korn zu erhalten. Es enthält nicht die mindeste Spur Eisen. Wenn die Stäbe, mittelst deren man die Fällung vollzieht, wohl gereinigt waren, und die Flüssigkeiten sauer erhalten wurden. Mittelst Schwefelwasserstoffgases überzeugt man sich, dass diese Flüssigkeiten kein Tellur mehr zurückhalten.

Durch concentrirte Salzsäure kann man also das Nagyager Erz in Goldtellurid ($Au\ Te^3$) verwandeln, welches zusammengesetzt ist aus:

Gold	0,339
Tellur	0,661
	1,000

Durch Salpeter kann man den Schwefel austreiben, oder Gold und Tellur daraus ausziehen. Dieses Verfahren ist so einfach und ökonomisch, dass es wahrscheinlich im Grossen angewandt werden könnte *).

*) Eines ähnlichen Verfahrens hat sich ganz neuerlichst *Wöhler* (*Ann. de Ch. et de Ph.* T. LI. S. 208) zur Analyse einer krystallisirten Kobaltspeise bedient. Die Verbindung wurde fein gepulvert, mit der dreifachen Menge Salpeters und eben so viel kohlensauren Natrons gemischt, das Gemenge nach und nach, und in kleinen Portionen, in einen über der Weingeistlampe stehenden Platintiegel eingetragen und geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser behandelt, welches das arsensaure Kali auflöst. Das

Wenn das Tellur rein ist, so wird es auf trockenem Wege gänzlich in der drei- bis vierfachen Menge schwarzen Flusses aufgelöst, unter Erzeugung von Tellurkalium. Enthält es Antimon, so scheidet sich dieses Metall aus und bildet ein Korn, welches man am Boden des Tiegels findet; man kann demnach auf diese Weise beide Substanzen von einander scheiden. Um das Tellur aus der alkalischen Schlacke auszuziehen, zerreibt man letztere, übergiesst sie mit ausgekochtem Wasser in einem verschlossenen Glase, lässt absetzen und giesst die Flüssigkeit schnell auf ein Filter. Diese Flüssigkeit ist dunkelbraun, fast schwarz, beim Zutritte der Luft entfärbt sie sich aber schnell, indem sie alles aufgelöste Tellur, in Gestalt eines schwarzen Pulvers, fallen lässt. Da es fast unmöglich ist, das Ausfallen eines Theiles des Tellurs vor dem Filtriren zu vermeiden, so muss man den Rückstand von Neuem mit schwarzem Flusse schmelzen, oder ihn mit Salpetersäure behandeln.

Nickeloxyd, welches auf dem Filter gesammelt und wohl ausgewaschen wurde, besass eine braune Farbe und war vollkommen frei von Arsen. Es wurde in Salzsäure aufgelöst, und in gewöhnlicher Weise von den fremden Metallen, Eisen, Kupfer, Mangan, deren Menge in 100 Theilen 1,6 betrug, gereinigt. Der Kobaltgehalt wurde nicht bestimmt. Der Schwefel, dessen Menge für 100 Theile der Verbindung 1,65 betrug, war als Schwefelsäure in der Auflösung des alkalischen arsensauren Salzes enthalten.

Auf diese Weise fand nun Herr *Wöhler*, dass die untersuchte künstliche Verbindung, mit Hinweglassung der unwesentlichen Bestandtheile, sich von der natürlichen, dem Kupfernickel, durch einen um $\frac{1}{3}$ geringern Gehalt an Arsen unterscheidet, und ihrer Zusammensetzung nach der Formel $3\,Ni + 2\,As$ entspricht.

In Hinsicht auf dieses analytische Verfahren bemerkt *Wöhler* übrigens, dass es sich ohne Zweifel eben so gut zur Analyse aller metallischen Arsen-, Phosphor- und Schwefelverbindungen werde anwenden lassen. *D.*

2. *Bemerkungen über das diklinoëdrische und triklinoëdrische Krystallsystem,*

von

Fr. von Kobell.

(Fortsetzung von S. 152 — 159).

Wenn wir nun diese Betrachtungsweise des diklinoëdrischen Systems auf das triklinoëdrische übertragen wollen, so fällt als estes Hinderniss in die Augen, dass in diesem Systeme bei rhomboïdischen Endflächen auch die Querschnitte der verticalen Prismen rhomboïdisch sind, dass also auch ihre Seitenflächen ungleichartig sind. Dieses Verschwinden fast aller Symmetrie scheint es beinah unmöglich zu machen, dass eine Analogie dieser Formen mit den, wenn gleich sehr genäherten, Gestalten des diklinoëdrischen oder monoklinoëdrischen Systems aufgefunden werde. Dazu kommt überdiess, dass uns die Natur für die Wahl der krystallographischen Stellung dieser Formen beinahe keinen Anhaltspunct giebt, wenn nicht vielleicht durch das optische Verhalten; dass Winkelmessungen viel zahlreicher angestellt werden müssen, als bei anderen Formen; dass alle Axenbeziehungen complicirter werden und auch der physikalische Charakter der Flächen weit mehr zu berücksichtigen ist, als in irgend einem andern Systeme.

Bedenken wir dagegen wieder, wie Rechtwinklichkeit der Hauptaxen in allen anderen Systemen nachzuweisen ist, wie durch Hemiëdrie und Tetartoëdrie scheinbare oder wirkliche Symmetriestörungen hervorgebracht werden, wie im polarisirten Lichte triklinoëdrische Gestalten, welche freilich noch mehr untersucht werden müssen, eine allgemeine Analogie mit den rhombischen und monoklinoëdrischen zeigen: so müssen wir uns Gewalt anthun zu glauben, dass die Natur in das triklinoëdrische System einen andern Grundcharakter der Hauptbildung gepflanzt habe, als den der rechtwinklichen Axen.

Es dürfte daher jeder Versuch erlaubt seyn, diese Aufgabe zu lösen, selbst wenn er nur sparsame Resultate gäbe.

Wenn man die Beziehung diklinoëdrischer Formen zu monoklinoëdrischen betrachtet, so scheint es sehr nahe zu liegen, dass in triklinoëdrischen ein ähnliches Zurücktreten von Flächen in den verticalen Prismen Statt findet, wie man es bei diklinoëdrischen in den geneigten beobachtet, dass also die Ungleichartigkeit der Seitenflächen von der Combination verschiedener mit der halben Flächenzahl vorkommender rhombischer Prismen herrühre. Lässt man z. B. am Topas die Hälfte der Flächen von ∞P, $\infty \overset{\prime\prime}{P}2$, $\infty \overset{\prime\prime}{P}3$ zusammentreten, so wird sich eine Combination ergeben, welche grosse Aehnlichkeit hat mit den verticalen Prismen des triklinoëdrischen Systems. Es wird irgend ein Flächenpaar mit einem andern ein rhomboïdisches Prisma geben, es wird keine solche Beziehung unter den Flächen angetroffen werden, wie man sie sonst an Krystallen beobachtet, und doch ist sie gewiss vorhanden und durch rechtwinkliche Linien ausdrückbar, und wir finden sie leicht, wenn die ergänzenden Flächen erscheinen. Dieses Beispiel deutet hinlänglich an, dass es rechtwinkliche Axen geben könne, ohne dass wir immer die Mittel haben, sie aufzufinden, und dass sie vielleicht im triklinoëdrischen System auf eine ähnliche Weise verborgen sind.

Wären uns aber in diesem Systeme die Ergänzungsflächen gegeben, so liessen sich seine Gestalten ohne Zweifel mathematisch auf diklinoëdrische ebenso reduciren und in gleicher Weise behandeln, wie diese in Beziehung auf monoklinoëdrische, und diese wieder in Beziehung auf die rhombischen Gestalten.

Es frägt sich daher, wie diese Ergänzungsflächen aufzufinden und zu bestimmen sind. Die Frage ist leicht gelöst, wenn eines der in den verticalen Prismen auftretenden Flächenpaare eine $\infty \overset{\prime\prime}{\bar{P}} \infty = \infty \overset{\prime\prime}{\bar{H}} \infty = \infty \overset{\prime\prime}{\bar{D}} \infty \, \varrho$ ist. In diesem Falle nämlich sind die Complemente der

stumpfen Winkel, welche die übrigen Flächen mit diesem bilden, abgezogen von 90°, gleich den halben Seitenkantenwinkeln der combinirten (vollflächigen) rhombischen Prismen. Hat man so die verticalen Prismen ergänzt und kennen gelernt: so werden die Endflächen auf eine ähnliche Weise berechnet, wie dieses oben für diklinoëdrische Gestalten angegeben wurde. Um nämlich den ebenen Winkel *o* zu finden, ist es gleichgültig, ob das verticale Prisma von gleichartigen, oder verschiedenartigen Flächen gebildet ist. Hat man aber diesen gefunden, so wird die weitere Berechnung damit gemacht werden müssen, dass die Fläche, welche die Seitenkantenwinkel des ergänzten rhombischen Prismas halbirt, in den Krystall gelegt, und damit die Neigung der Diagonale (x) der Endfläche zur Axe, sowie der halbe Zuschärfungswinkel dieser Fläche, wenn ihr Gegenstück vorhanden wäre, ϱ bestimmt wird, ganz wie beim Diklinoëder. Von der Bestimmung der rechtwinklichen Axen gilt das nämliche.

Eine zweite Frage aber ist, wie erkennt man, dass ein Flächenpaar ein $\infty\overline{\breve{H}}\infty$ oder $\infty\overline{\breve{P}}\infty$, $\infty\overline{\breve{D}}\infty$ ϱ sey?

Die Antwort giebt sich aus der überall zu machenden Beobachtung, dass die Tangenten der Winkel, welche die Flächen irgend eines ∞Hn mit $\infty\overline{\ddot{H}}\infty$ bilden, in einem commensurabeln Verhältnisse stehen und Multipla von einander nach rationalen Zahlen sind, eine Eigenschaft, welche einer Fläche von ∞Hn, wenn sie von anderen ∞Hn geschnitten wird, nicht zuzukommen scheint. Man wird also, wo mehrere Flächenpaare bei triklinoëdrischen Prismen vorkommen, ihre Beziehung zu einander damit aufzusuchen haben, dass man irgend eine als eine $\infty\breve{H}\infty = \infty\ddot{D}\infty$ setzt und die Tangenten der Winkel, welche die übrigen mit dieser bilden, vergleicht. Stehen sie in einem ziemlich einfachen commensurabeln Verhältnisse, so ist die gewählte Fläche höchst wahrscheinlich eine solche $\infty\breve{D}\infty$, oder kann wenigstens ohne Nachtheil dafür genommen werden. Findet dieses nicht Statt, so ist es vielleicht die

zweite oder dritte; indessen kann auch der Fall vorkommen, dass sie gar nicht vorhanden ist, und dann bleiben die Flächen freilich unbestimmt, ebenso wie es die Flächen rhombischer Prismen blieben, wenn es keine $\infty \overset{''}{P} \infty$ gäbe, oder wenn wir eine solche nicht zu setzen wüssten, wo sie gerade nicht vorhanden ist, was hier keine Schwierigkeiten hat, wenn man anders von der Gleichartigkeit der verbundenen Flächen überzeugt seyn darf.

Vielleicht kann aber selbst bei triklinoëdrischen Prismen die Lage einer solchen $\infty \overset{''}{D} \infty$ auf mathematischem Wege gefunden werden, und dann wären freilich die grössten Schwierigkeiten beseitigt.

Es ist im triklinoëdrischen Systeme bis jetzt nur am Axinit der Versuch gemacht worden, die Flächen auf rechtwinkliche Axen zu beziehen.

*Neumann**) hat die Flächen P als $\infty \overline{D} \infty$ gesetzt und für das angenommene Grundverhältniss $a : b : c = \sqrt{51} : \sqrt{49} : \sqrt{1}$, wo b rechtwinklich auf P, werden die Flächen:

$$P = \boxed{b : \infty a : \infty c}$$

$$u = \boxed{a : b : \infty c}$$

$$v = \boxed{\tfrac{1}{9} a : \tfrac{1}{2} b : \infty c}$$

$$w = \boxed{\tfrac{1}{9} a : \tfrac{1}{5} b : \infty c}$$

$$l = \boxed{\tfrac{1}{9} a : \tfrac{1}{16} b : \infty c}$$

$$r = \boxed{a : \tfrac{1}{7} b : c}$$

Es scheint, als würde das Verhältniss einfacher, wenn die Flächen $l = \infty \overline{D} \infty$ gesetzt werden. Dann bekommen die Flächen:

P	den	Winkel	von	126° 52′
u	—	—	—	143° 56′
w	—	—	—	112° 13′
v	—	—	—	28° 8′

*) *Poggendorff's* Ann. B. IV. S. 63.

und wenn $P = \infty D$, so wird

$$u = \infty D\tfrac{2}{3}!$$
$$w = \infty D\tfrac{5}{4}$$
$$v = \infty D\tfrac{1}{8}$$

Wählt man P als die Seitenflächen eines Diklinoëders, welches als Grundgestalt gilt, und als Endfläche desselben eine Fläche, welche dieselbe Neigung (von x) zur Axe hat, wie r, so wären die Dimensionen dieser Gestalt:

$$a : b : c = 0{,}9586 : 1 : 1{,}9998$$

und die Flächen r würden $\overset{\infty}{D}\tfrac{4}{5}$.

Am Albit scheinen die Flächen $T = \infty \overset{0}{D} \infty$ zu seyn. Wählt man zur Stammform das Prisma M, welches ergänzt Winkel von 124° 14′ hat, und zur Endfläche eine Fläche, welche dieselbe Neigung (von x) zur Axe hat, wie die berechnete Zuschärfungskante von P bei vorhandenem Gegenstück, so sind die Dimensionen dieses Diklinoëders:

$$a : b : c = 0{,}1718 : 1 : 1{,}8900.$$

Die Flächen (s. Taf. I. Fig. 5.) bekommen dann folgende Zeichen:

$T =$	$\infty a : \infty b : c$	$= \infty \breve{D} \infty$
$M =$	$\infty a : b : c$	$= \infty D$
$l =$	$\infty a : b : \frac{5}{6}c$	$= \infty D\frac{5}{6}$
$P =$	$a : b : \frac{1}{3}c$	$= \overset{\infty}{D}$
$o =$	$a' : b : \frac{1}{7}c$	$= (\overset{\infty}{D}\frac{1}{7})$

Wählt man für die Stammform des Anorthits das Prisma T von 125° 4′, und zur Endfläche eine Fläche, deren Zuschärfungskante (x) bei vorhandenem Gegenstücke dieselbe Neigung zur Axe hätte, wie die berechnete von P, so wären die Dimensionen dieses Diklinoëders:

$$a : b : c = 0{,}4931 : 1 : 1{,}9237$$

In Beziehung hierauf würde

M*) $=$	$\infty a : \infty b : c$	$= \infty \overset{o}{D} \infty$
$T =$	$\infty a : b : c$	$= \infty D$
$l =$	$\infty a : b : \frac{5}{6} c$	$= \infty D \frac{5}{6}$
$P =$	$a : b : 3 c$	$= \overset{\infty}{D} 3$
$n =$	$a : b : \frac{1}{4} c$	$= \overset{\infty}{D} \frac{1}{4}$

Diese Zeichen sind noch nicht vollständig, da es nothwendig ist, auch das Links und Rechts der Flächen anzugeben, was übrigens leicht durch Kommata geschehen kann. Ich übergehe hier diese Ausführung der Bezeichnung, da vielleicht für das triklinoëdrische System noch eine andere Stammform als das Diklinoëder, welches ich hier gewählt habe, zulässig ist, und die Bezeichnung sich nach dieser zu richten hat.

G. Rose hat vermuthet, dass auch der Orthoklas zum diklinoëdrischen Systeme gehörte, und dass die vollkommenen Spaltungsflächen als $\infty \bar{D} \infty$ und $\infty \ddot{D} \infty$ zu nehmen seyen. Dann wären die Flächen $n = \infty D$ oder $\infty D n$. Da aber diese Flächen mit P und M Winkel von 135° bilden, so kommen zwei rechtwinkliche Prismen in Combination. Würden die Flächen P und M als gleichbedeutend angesehen, so ergäbe sich daraus ein klinoquadratisches System; werden sie aber als ungleichartig genommen, so entstünde eine Combination eines rectangulären mit einem quadratischen Prisma, wovon man bisher kein Beispiel hat. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Winkel von $P : n$ etwas anders als 135°.

*) *Gilbert's* Ann. B. XIII. 1823. S. 197.

Notizen.

1. *Meteorologische Beobachtungen, nach dem Aufrufe der königl. Societät in Edinburgh angestellt auf der Sternwarte zu Cracau den 15. Januar 1833 von Stunde zu Stunde,*

von

Dr. *Max Weisse.*

15. Januar 1833	Barometerstand in Pariser Mass auf 0° R. reducirt	Thermometer nach Réaumur	Körner'sches Hygrometer	Wind	Beschaffenheit der Atmosphäre
Mitternacht 0h	27'' 7''',969	— 2°, 9	— 7°, 0	SW. stark	Trüb
1	7 769	3 0	7 0	– –	–
2	7 919	3 1	7 0	– –	–
3	8 069	3 2	7 0	– –	–
4	7 999	3 2	7 0	– –	–
5	7 963	3 2	6 5	– mittelm.	–
6	7 746	2 6	6 0	– –	–
7	7 585	2 4	6 0	– stark	–
8	7 635	1 9	6 2	W. stark	–
9	7 585	1 2	5 8	SW. stark	–
10	7 632	— 0 2	4 0	– –	–
11	7 498	0 0	5 0	– –	–
12	7 408	+ 0 7	4 5	– –	–
13	7 044	0 7	5 2	– Sturm	–
14	6 687	0 4	5 0	– stark	–
15	6 544	+ 0 1	5 8	– –	–
16	6 870	— 0 6	5 2	– –	–
17	6 278	1 1	6 5	– –	–
18	6 294	1 0	4 8	– Sturm	–
19	6 300	1 0	5 0	– stark	–
20	6 200	0 9	4 8	– Sturm	–
21	6 004	0 8	4, 0	– –	–
22	5 934	0 6	4 0	– stark	–
23	5 884	0 7	4 0	– Sturm	–
24	5 837	— 0 8	— 3 8	– –	–
Durchschnitt	27'' 7''',045	— 1°,300	— 5°,482	SW.	Trüb

Das Hygrometer hängt neben dem äusserem Thermometer, die Differenzen sind also mit diesem zu nehmen.

2. Uebersicht der meteorlogischen Beobachtungen im Jahre 1

1832.	Barometer in Pariser Mass auf 0° R. reducirt.			Wärme nach Réau[mur]		
	Mittleres	Höchstes	Tiefstes	Mittlere	Grösste	Kl[einste]
Januar	27'' 7''',141	den 24. 27'' 11''',834	den 14. 27'' 1''',740	— 2°,702	den 11. + 2°,9	d… —
Februar	8 799	den 20. 28 1 235	den 3. 2 062	— 0 489	den 3. 7 2	d…
März	5 725	den 1. 27 10 248	den 20. 26 10 778	+ 2 155	den 31. 13 6	de…
April	6 136	den 4. 10 871	den 30. 27 0 101	7 058	den 16. 17 6	de… —
Mai	4 821	den 21. 9 349	den 1. 0 053	11 269	den 31. 22 1	de… +
Juni	4 290	den 29. 6 789	den 4. 1 664	14 972	den 14. 24 0	den…
Juli	4 822	den 13. 7 832	den 2. 2 190	14 350	den 14. 27 2	de…
August	5 953	den 10. 8 703	den 29. 2 695	16 260	den 16. 24 4	den… 1…
September	6 760	den 23. 11 392	den 15. 3 042	10 654	den 2. 19 2	den… +
October	7 997	den 25. 28 0 221	den 13. 2 705	7 918	den 3 u. 7. 17 8	den… —
November	9 989	den 26. 27 10 933	den 3. 26 11 024	+ 1 468	den 1. 9 7	den… 1…
December	6 539	den 8. 10 150	den 3. 27 0 661	— 3 030	den 3. + 6 0	den… —1…
Jährlicher Durchschnitt	27'' 6''',331	den 20. Febr. 28'' 1''',235	den 20. März. 26'' 10''',778	+ 6°,657	den 14. Juli + 27° 2	d. 1… — 1…

…merkung. — … mne „*mittleres* Körner'sches Hygrometer“ enthält die …
elnen unmittelbaren Angaben dieses Instrumentes,

res r- ly- er.	Beschaffenheit der Atmosphäre.								
	Heiter	Wolken m. Sonnensch.	Trüb	Nebel	Regen	Schnee	Gewitter	Herrschend. Wind	Stürme
73	5 T.	8 T.	23 T.	2	5	7	-	W.	den 11. 29. W. 29. SW. 30. NW.
35	13	5	11	9	4	-	-	NO.	den 28. NO.
65	9	10	12	3	6	4	-	NO.	den 13. NO. 21. 26. 27. W. 26. 27. SW. 27. NW.
52	8	6	16	1	10	4	1	NO.	den 30. SO.
36	2	2	27	2	24	-	5	SW.	den 4. S. 9. 10. SW.
52	3	11	16	1	18	-	5	NW. u. W.	den 8. W. 30. NW.
90	2	7	22	1	26	-	6	SW.	den 6. 14. 18. W. 7. 8. 19. 20. 21. SW. 15. NW.
44	2	16	13	1	16	-	7	NW. u. SW.	--
42	3	7	20	2	14	-	1	SW.	den 20. NW.
60	2	10	19	15	8	-	-	NO. u. SW.	den 13. SW.
90	5	3	22	9	8	4	-	NO.	den 3. 4. SW. 25. 26. NO.
04	2	5	24	4	7	12	-	NO.	-
66	56	85	225	50	146	31	23	NO.	34

…m *Eintropfen, das Goldplättchen* anzulaufen angefangen hat. Das genann…
…*ometer hängt* neben dem äussern Thermometer, darum die Differenzen…
… *nehmen sind*.

3. *Nachträgliche Bemerkung zu der Preisschrift über Sodafabrication*,

vom

Chemiker *Chr. Ph. Prückner* zu Hof*).

Anbei folgen die, leider etwas verspäteten, Zeichnungen des in meiner Preisschrift (oben S. 120) beschriebenen, Schmelz- und Siedeofens in denjenigen Dimensionen, welche nach meiner Erfahrung sich als die zweckmässigsten bewährt haben.

Auch kann ich nicht umhin, hier zuletzt noch öffentlich den Wunsch auszusprechen, dass meine Arbeit dem Interesse eines oder des andern, mit den nöthigen rohen Materialien, Localitäten und Fonds versehenen, Mannes oder einer Regierung entsprechen möchte, um hierauf eine Sodafabrik *im Grossen* zu begründen, da, wie erwähnt, meine eigene Anstalt sich zur Zeit nur auf die Verarbeitung der darin als Nebenproducte gewonnenen schwefelsauren Alkali-Salze erstreckt. Gern würde ich mich hierzu, so wie besonders in Hinsicht auf den Betrieb der erwähnten Nebenfabricate, in schriftliche Mittheilungen einlassen.

Erklärung der Zeichnungen (*Taf. II.*)

Fig. 1 stellt die äussere Ansicht des S. 120 beschriebenen vereinigten Schmelz- und Siedeofens dar,

Fig. 2 den Grundriss desselben.

Fig 3 zeigt den verticalen Längendurchschnitt von *A* nach *B* in Fig. 2 und

Fig. 4 den Querdurchschnitt von *C* nach *D* im Profil.

Anhang.

1. *Societas literarum Lipsiensis a Iablonowskio principe condita partim praemia a. MDCCCXXXII. distributa indicat, partim quaestiones in a. MDCCCXXXIII. et XXXIV. propositas repetit, novasque a. MDCCCXXXV. solvendas proponit.*

In conventu solemni, qui ipso die natali Illustrissimi Principis, qui hanc literarum societatem fundavit, die IV. mensis Februarii, habitus est, de commentationibus, quibus ad quaestiones,

*) Aus einem Brief an den Herausgeber.

in annum MDCCCXXXII. propositas, responsum est, iudicatum est hoc modo.

Dolet maximopere Societas, neminem inter viros, diligentius historiae studium colentes, inventum fuisse, qui argumentum primae quaestonis, quae, *ut vicissitudines comitiorum*, *in Polonia sub regibus stirpis Iagellonicae actorum*, *ratione habita civilium institutorum et legum*, *explicarentur*, postulabat, pertractare conaretur. Cum autem hoc ipsum argumentum dignissimum sit, quod accuratissimo iudicio subiiciatur, cumque illi, qui ad hanc quaestionem recte solvendam sese accingit, varii labores subeundi sint, priusquam de felici solvendae quaestionis successu spem concipere possit, constituit Societas, iis, in qui certaminis huius arena comparere cupiant, triennium concedere, quo ipsi commentationes de de hoc argumento exhibere possint, inter quas quae optima inventa fuerit, praemio XXIV ducatorum ornabitur.

Altera quaestio, quae desiderabat *historiam meteorologicam anni MDCCCXXIX. et duorum mensium Ianuarii et Februarii MDCCCXXX.*, *e qua*, *quantum fieri possit*, *eluceat*, *quomodo tempestatum variationes*, *in certo quodam loco observatae*, *a variationibus pendeant*, *in aliis regionibus observatis; unde ortum sit gelu tantopere saeviens; ubi primum observatum*, *quibus limitibus circumscriptum fuerit; quomodo se habuerit aestas*, *ubique fere omni calore carens*, *et quae sunt alia*, duos invenit viros doctos, qui ad hanc quaestionem solvendam animum applicarent. Alter eorum tantam observationum meteorologicarum collegit molem, ut labor huic collectioni impensus omnem laudem praemiumque meruisset, modo eius auctor has observationes undiquaque collectas apte disposuisset, nec ea, quae in quaestionis solutione magni momenti esse poterant, cum tot alliis minus gravibus, propositumque argumentum parum attingentibus commiscuisset, denique, quod summum rei est, ex illarum observationum multitudine singularis tempestatis, quae anno MDCCCXXIX., primisque duobus sequentis anni mensibus obtinuit, rationem, aliaqua, qua in quaestione proposita desiderabantur, explicare conatus fuisset. Ut autem commentationis auctor laborem, diligentissime colligendis observationibus meteorologicis anni MDCCCXXIX. etc. dicatum, haud omnino frustra susceperit, decrevit Societas ipsi praemium duodecim ducatorum. Reclusa schedula ostendit, *Gustavum Adolphum Jahn*, philosophiae Doctorem matheseosque cultorem, huius commentationis auctorem esse.

Altera dissertatio cum inscriptione duorum triangulorum sibi invicem inscriptorum, nimis sero exhibita, accuratum quidem catalogum observationum meteorologicarum, anno 1829 duobusque primis sequentis anni mensibus factarum exhibet, omni laude dignum. Sed cum auctor se tantummodo intra augustos domicilii sui limites continuerit, et, quae in remotioribus regionibus obser-

varetur, tempestatis rationem aliaque a Societate desiderata reliquerit intacta, praemio proposito potiri haud potuit.

Tertia quaestio, qua doceri Societas cupiebat, quo pacto a rei saltuariae administratoribus industriae opificum in Saxonia opitulandum prospiciendumque sit, inprimis arboribus ad opificia quaedam exercenda utilibus, v. c. aceribus, fagis aliisque eius generis serendis, tribus viris doctis digna visa est, quae diligentius tractaretur. Prima commentatio cum epigraphe: *Unser Nichtwissen hat keine Grenzen etc.* nimium alte repetit quaestionis solutionem, dum in rationem inquirit, qua res saltuaria sic constitui ordinarique debeat, ut in opificia et commercia utilitas redundet; dein a fine quaestionis propositae frequentius, quam par est, digreditur, dum varias Cottae sententias, quae argumentum pertractandum non immediate attingunt, verbose oppugnat; denique in historiam rei saltuariae divagatur, ita ut sub finem disputationis demum non nisi paucas paginas argumento, cuius accurata disquisitio optabatur, dicare posset.

Secundae commentationis auctor, cui sententia: *Intrandum est in rerum naturam* praefixa est, eam quidem quaestionis partem, quae ad historiam saltuum naturalem et technologiam, quam vocant, spectat, cum generatim, tum singulatim perite tractavit, at vero rationibus allatis Societati minus probavit; cur arbores conigeras (laricem etc.), tiliam, castaneam, ariam, quam Itali *metallo* cognominant, aliasque silentio praeterierit. Dein nonnulla admiscuit, a re prorsus aliena, quo sagina pertinet glandaria. Observationes etsi ad usum transferendas praeceptaque, sua ipsius experientia cognita, ratione inprimis circula Lipsiensis habita, passim adsperserit, minus tamen accurate silvarum et opificum, de quibus agitur, in Saxonia conditionem descripsit, ita ut eam quaestionis partem, quae rei saltuariae administratores, virosque industriae, quae operibus lingneis exercetur, peritos excitabat, ut consilia de commodis opificum promovendis darent, haud omnibus numeris absolverit. Quae cum ita sint, quamvis commentationis auctor multa, laude omnino digna, in medium protulerit, tamen scopum a Societate propositum attigisse non videtur.

Tertiae commentationis auctor cum epigraphe: *Nur, was eine zwanzigjährige Erfahrung etc.* si historiam saltuum naturalem et opificia lignaria spectemus, minus quidem plena, partem tamen quae oeconomiam publicam attinet, usuque comprobata est, reliquis competitoribus accuratius contemplatur, et non vulgarem rerum locorumque scientiam prodit. Cum igitur haec commentatio quaestionem propositam usu apte solvere conata sit, ipsa praemio digna iudicata est. Reclusa schedula, quae auctoris nomen continebat, comperimus, commentationem scriptam fuisse ab *Henr. Gottlob Pernitzsch,* superiore saltuum Wolckensteinensium praefecto.

Für die Jahre 1833, 1834 u. 1835 legt die Fürstlich Jablonowski'sche Gesellschaft folgende Preisfragen vor:

I. *Aus der Geschichte.*

Für das Jahr 1833. Was hat Casimir der Grosse für das Städtewesen in Polen gethan, und mit welchem Erfolge?

Für das Jahr 1834. Es soll untersucht und beschrieben werden, welches der politische Zustand der Städte in Polen zu Ende des funfzehnten Jahrhunderts gewesen sey, wobei insbesondere die Beantwortung der Frage gewünscht wird, ob und in wie weit einige Städte, es sey nun durch das Herkommen oder durch Privilegien, von den Reichsständen in den Genuss gleicher staatsrechtlichen Freiheit mit aufgenommen worden sind, und an den Berathungen auf den Reichstagen Antheil genommen haben.

Für das Jahr 1835. Eine kritische Prüfung und Würdigung derjenigen einheimischen Geschichtsschreiber Polens, welche sowohl durch Erforschung des Thatsächlichen, als auch durch die Kunst der Darstellung den ersten Rang in der Literatur ihres Vaterlandes behaupten.

II. *Aus der Mathematik und Physik.*

Für das Iahr 1833. Da die von *Poisson*, *Fresnel*, *Cauchy* und anderen Physikern angestellten Untersuchungen über die Fortpflanzung des Lichtes noch nicht so erläutert und in geordnete Uebersicht gebracht zu seyn scheinen, dass daraus deutlich hervorgehe, wie entscheidend diese für die Undulationstheorie sprechende Untersuchungen sie bestätigen, so verlangt die Gesellschaft theils eine genaue und vollständige Darstellung und Erläuterung dieser Untersuchungen, theils eine Beurtheilung, was in denselben für erwiesen zu halten, und was noch zweifelhaft sey.

Für das Jahr 1834. Es sind in der neuern Zeit so viele Lehrsätze, welche in den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad mx^2 + ny^2 - z^2 = f^2;$$
$$\text{II.}\quad x^2 - ny^2 + az = o;$$

enthaltenen Flächen der zweiten Ordnung betreffen, entdeckt worden, dass daraus eine Menge merkwürdiger Eigenschaften dieser Flächen hervorgeht. Die Gesellschaft wünscht, dass diese Lehrsätze, so viel möglich, alle gesammelt, und nach ihrer Abhängigkeit von einander geordnet werden, zugleich aber, wo zur systematischen Verbindung noch etwas zu fehlen scheint, diese Lücken durch neue aufzufindende Lehrsätze ausgefüllt werden.

Für 1835. Da es, um die Ursachen der grösseren Abweichungen und des mit der Witterung zusammenhängenden Wechsel des Barometerstandes kennen zu lernen, wichtig ist, dass man die Fälle, wo

das Barometer einen ungewöhnlich hohen, oder ungewöhnlich tiefen Stand erreichte, nach allen in der Nähe und Ferne beobachteten Umständen sorgfältig untersuche, so verlangt die Gesellschaft, dass für mehrere Zeitpuncte, da ein sehr hoher oder sehr tiefer Barometerstand in irgend einer Gegend beobachtet worden, nicht blos die gleichzeitigen Barometerstände für andere Orte zusammengestellt werden, und von dem Zustande der Witterung Nachricht gegeben werde, sondern dass man auch die Fragen genau zu beantworten suche, an welchem Orte der ungewöhnliche Barometerstand seinen Ursprung gehabt zu haben scheine, wo im Fortgange der Zeit die Abweichung vom mittlern Stande am meisten betragen habe, und wie sie in benachbarten und entfernten Orten beobachtet sey, und endlich, was in der Witterung naher oder entfernter Gegenden als Ursache oder als Wirkung dieses ungleichen Luftdruckes angesehen werden dürfe.

III. *Aus der politischen Oekonomie in Bezug auf Sachsen.*

Für das Jahr 1833. Bedarf die sächsische Landwirthschaft, verglichen mit der niederländischen, einer Verbesserung, und worin würde dieselbe im bejahenden Falle bestehen? *Von Schwerz Anleit. zum prakt. Ackerbau*, und Ebendesselben *landwirthschaftl. Mittheilungen;* ferner *Feihl's Beobachtungen über die belgische Landwirthschaft* geben die nöthige Auskunft, um ihre Anwendbarkeit auf Sachsen zu beurtheilen.

Für das Jahr 1834. Wie kann die Linnen- und Papierfabrication in Sachsen erweitert und mehr gehoben werden?

Für das Jahr 1835. Welche von den neueren technischen Erfindungen verdienen in Sachsen eingeführt zu werden, und was kann zur Beförderung dieser Einführung gethan werden.

Die Preisschriften können, was die zwei ersten betrifft, ohne Ausnahme in lateinischer, die dritte aber entweder in lateinischer, oder französischer, oder auch deutscher Sprache abgefasst seyn, müssen aber, deutlich geschrieben, vor Ende des Novembers 1833 und beziehungsweise 1834 und 1835 an den derzeitigen Secretär der Gesellschaft, den ordentl. Professor der Physik, M. *Heinr. Wilh. Brandes*, mit einem Motto versehen, und einem versiegelten Zettel, der auswendig dasselbe Motto, inwendig den Namen und Wohnort des Verfassers angiebt, begleitet, postfrei eingesendet werden. Der bestimmte Preis ist eine Goldmünze, 24 Ducaten an Werth.

2. *Aufruf an Physiker und Freunde der Meteorologie zu correspondirenden Sternschnuppen-Beobachtungen.*

Die merkwürdige Sternschnuppen - Nacht vom 12ten auf den 13ten November vorigen Jahres hat die Aufmerksamkeit der Physiker und Freunde der Meteorologie von Neuem auf einen Gegenstand hingeleitet, welcher, noch viel zu wenig erforscht, durch vereinte gleichzeitige Beobachtungen an verschiedenen, mehr oder weniger weit von einander entlegenen Orten die interessantesten Aufklärungen verspricht. Dass solche Beobachtungen, selbst bei sehr mässiger Unterstützung, nicht ohne erheblichen Erfolg bleiben, beweisen auch wieder die neueren Beobachtungen, welche Herr Professor *H. W. Brandes* im ersten Hefte seiner *Unterhaltungen für Freunde der Physik und Astronomie* niedergelegt hat, zur Genüge. Es wäre daher sehr wünschenswerth, wenn eine grössere Anzahl von Physikern, Meteorologen, Astronomen u. s. w., zu solchen correspondirenden Beobachtungen sich mit einander in Verbindung setzen wollten. Im vorigen Hefte dieses Jahrbuchs hat Herr Prof. *Benzenberg* bereits die Absicht ausgesprochen, seine Beobachtung der Sternschnuppen wieder aufnehmen zu wollen. Herr Prof. *Brandes* in Leipzig hegt gleiche Absicht und wird sich zu dem Ende mit einigen jüngeren Männern seiner Umgebung verbinden. Hier hat Herr Prof. *Kämtz* sich bereit erklärt, die Beobachtungen zu leiten. Auch ist Herr Prof. *Brandes* erbötig, die erforderliche Correspondenz mit denjenigen, welche als Mitbeobachter sich anschliessen wollen, zu führen, oder wenigstens mit denen, die nach der Lage ihres Wohnortes leichter nach *Leipzig*, als nach *Düsseldorf* an Herrn Professor *Benzenberg* Briefe senden können. Herr Professor *Brandes* glaubt vorläufig die Monate *Juli* (gleich nach dem Ende der hellen Nächte) *August* und *September*, als die passendeste Zeit, für diese Beobachtungen in Vorschlag bringen zu dürfen, theils weil gerade diese Monate, nach früheren Erfahrungen, nicht ganz arm an solchen Meteoren zu seyn pflegen, theils weil es keine Beschwerde, sondern vielmehr Genuss ist, in den schönen Sommernächten bis 11 oder 12 Uhr den Sternenhimmel zu betrachten. Das Genauere über Zeit und Art der Beobachtung wird, entweder vom Herrn Professor *Benzenberg*, oder vom Herrn Professor *Brandes*, späterhin noch bekannt gemacht werden.

Halle am 18ten März 1833.

Der Herausgeber.

---

3. *Mittheilung an Freunde der Mineralogie.*

Der Mineralog, Herr *Sack*, der bisher in Bonn wohnte, hat seinen Aufenthalt jetzt in Halle genommen, und stellt sein sehr bedeutendes Kabinet von Mineralien und Versteinerungen, aus circa 40000 Exemplaren bestehend, hier auf. Es ist die Aufstellung dieses trefflichen Kabinets für Universität und Stadt Halle um so erfreulicher, da Herr *Sack* gern bereit ist, den Kennern und Freunden der Mineralogie und der Petrefactenkunde sein Kabinet, das im Betreff des mineralogischen Theiles nach dem Systeme seines berühmten Lehrers, des Herrn Prof. *Moks*, geordnet wird, zur Benutzung zu öffnen, und gern einem Jeden mit seinen mineralogischen Kenntnissen beizustehen und dadurch nützlich zu werden.

So hat Hr. *Sack* bereits die Güte gehabt, die schwierige und Zeit raubende Arbeit zu übernehmen, meine Mineralien - Sammlung durchaus zu bestimmen und zu ordnen, wofür ich mich demselben auf das Dankbarste verpflichet fühle. Meine Sammlung ist nach dem *Glocker'*schen Lehrbuche geordnet, dessen Zweckmässigkeit bei Aufstellung einer Sammlung ich bestens empfehlen zu können glaube.

Halle, im März 1833.

Eduard Anton.

Zur Akustik.

Berichtigung eines Fundamentalsatzes der Akustik und Beiträge zur Theorie einiger akustischen Instrumente,

von

C. E. **Pellisor** in München.

(Fortsetzung von S. 169 – 186.)

Ich komme nun zu einem ungeheuren Paradoxon, welches nach den bisherigen Ansichten beinahe lächerlich erscheinen muss — nämlich zu der Behauptung, dass auch bei Blasinstrumenten nicht die Luftsäule, sondern der Körper des Instrumentes der eigentlich *tönende Körper sey*. Aus dieser Behauptung jedoch geht hervor, dass man Blasinstrumente, wie die Resonanzböden der Saiteninstrumente, berühren kann, und ihr Ton wird nicht aufhören, weil Berührung, vorzüglich nur auf einen Ort beschränkt, blos die Totalschwingung des tonerregenden Körpers, aber nicht die tönende Molecularschwingung des festen Körpers stören kann.

Die schwingende Luftsäule inden Blasinstrumenten ist das, was die schwingende Saite bei den Saiteninstrumenten ist — der *tonerregende Körper*, und sie tönt für sich so schwach, als eine Saite ohne Resonanzboden; der eigentliche Ton selbst hat aber einen viel tiefern Grund, nämlich die Molecularschwingung der soliden Masse des Instruments.

Es ist der Boden des Chores der hiesigen Studienkirche durch eine Bretterbühne etwa um einen Schuh höher gemacht worden. Durch diese Bühne wird nun die Wirkung des Contrabasses auf eine ausgezeichnete Weise verstärkt, und der Staub, welcher auf dieser Bühne von den

Schuhen liegen bleibt, formt sich, sobald der Contrabass gespielt wird, sogleich, durch die ganze Ausdehnung des Kirchenchores, zu, in anderer Hinsicht wieder eben so merkwürdigen, Klang - oder Resonanzfiguren, die ich in meinem grössern Werke gezeichnet und beschrieben habe. Diese Resonanzfiguren erscheinen auch, wenn das ganze Chor mit Menschen angefüllt ist, eben so vollständig, als wenn diese Bühne ganz frei von jeder Belastung ist.

Es ist sehr bekannt, dass eine Flöte aus Ebenholz viel weicher klingt, als eine Flöte aus Buchs; eine Trompete aus Pappe oder Papiermachée nicht mehr schmettert, und wenn man die Masse feucht macht, beinahe tonlos wird.

Unser, als Virtuos eben so sehr, als durch sein mechanisches Genie, ausgezeichneter Flötenspieler im Königl. Hoforchester in München, *Theobald Böhm*, kam, bei seinem letzten Aufenthalt in England, dem dortigen berühmten Virtuosen auf der Flöte, *Nicholson*, in jeder andern Hinsicht ganz gleich, nur nicht in der *Stärke* des Tones. Der Engländer besass eine Flöte aus *Kokosholz*; der deutsche Virtuose blies auf der nämlichen Flöte, und nun war sein Ton in keiner Hinsicht mehr von dem des englischen zu unterscheiden. Er verfertigt sich nun durchaus nur noch Flöten aus Kokosholz nach seiner neuen Erfindung, und sie zeichnen sich alle durch ihren vollen, gewaltigen Ton vor Flöten aus jedem andern Materiale sehr vortheilhaft aus.

Bei eben diesen Flöten hatte er einen neuen Umstand bemerkt: dass nämlich die Stärke der Wände des Instruments eben so bedeutenden Einfluss auf die Fülle des Tones habe. Das Holz seiner Flöten nur um die Dicke eines Messerrückens über das einmal als das beste ausgemittelte Maas verstärkt, machte den Ton klanglos und dumpf; das nämliche Holz um dieselbe Dicke eines Messerrückens verdünnt, machte den Klang unerträglich schreiend. Der Künstler besitzt mehrere seiner Flöten aus gleichem Holze von gleicher Stärke, und zwei von eben beschriebenen Dimensionen; auch das ungeübteste Ohr vermag im ersten *Augenblicke* jede der drei Arten unfehlbar zu unterscheiden.

Auf einem fürstl. *Wallerstein*'schen Gute wurde vor Kurzem eine Orgel reparirt, und der Ersparniss halber nahm der Orgelbauer das Zinn zu einigen Pfeifen nur von halber Stärke; diese kreischten aber so unerträglich, dass man die Pfeifen dieser Register herausnehmen und durch andere von der gehörigen Stärke ersetzen musste, wodurch der Ton seine alte Fülle und Kraft wieder bekam.

Ueberzieht man Trompeten, Flöten u. s. w. dicht mit einer weichen Materie, so verlieren sie ihren Klang eben so, wie wenn man den Körper des Instruments über das Mass verdickt oder verdünnt.

Ich legte ein Posthorn mit spiralförmig auseinander gezogenen Windungen, nachdem ich die Oeffnung wohl mit Wachs verstopft hatte, in verdünnte Salpetersäure, und liess das Metall in verschiedenen Zeiträumen immer dünner fressen. Der Ton wurde mit jeder Verdünnung des Instruments immer schneidender und spitziger und verlor zuletzt allen Klang.

Man verfertige sich über einer hölzernen Form eine unten geschlossene cylinderische Röhre aus Pappe, und stimme sie durch Verkürzung, dass die Luftsäule den Ton einer darüber gehaltenen Stimmgabel sehr laut nachtönt. Man verfertige sich hierauf, über der nämlichen Form, aus Papier von immer abnehmender Dicke, Cylinder von gleicher Grösse: so wird man finden, dass der Ton immer schwächer wird, je dünner die Wände der Röhre werden, und dass der Ton, wenn die Röhre aus sehr feinem Papier ist, vorzüglich wenn man es durch Wasserdämpfe etwas feucht erhält, ganz verschwindet.

Eine reine und vollklingende, metallene, etwas grosse Orgelpfeife verliert sogleich an ihrem Tone, wenn man sie mit beiden Händen umfasst, und der Ton wird ganz unscheinbar, oder schwindet, wenn man das Labium zu schwingen verhindert.

Eine andere, jedem Orgelmacher bekannte, Erfah-

rung ist, dass eine Pfeife nur an demjenigen Platz ihre Stimmung behält, an welchem sie gestimmt worden ist. Pfeifen einer Orgel, wenn sie nicht auf der Windlade selbst zu den übrigen gestimmt worden, stimmen nicht mehr, wenn man sie auf die Windlade setzt.

Orgelbauer wissen sehr wohl, dass eine grosse, zwei und dreissigfüssige Pfeife nie recht kräftig tönt, sondern nur summt, wenn sie nicht, was nur sehr selten gelingt, nach ihrer Terminologie, *der Wind ganz zu fassen vermag*, was man sogleich aus ihrem Beben merkt, das nicht allein die Pfeifenkörper, sondern die ganze Umgebung auf die anffallendste Weise erschüttert. *Vogler* hat desshalb die tiefsten Töne akustisch gebildet durch Combination der Tonika und der Dominante in dem Verhältnisse 2:3, wodurch die nächst tiefere Octave der Tonika entsteht. In *Scholz* Lehrbuche der Physik, wenn ich mich recht erinnere, da ich eben nicht nachschlagen kann, heisst es: die Theorie *Voglers* sey desshalb nicht ausführbar gewesen, weil die Verhältnisse unmöglich so rein gegeben werden konnten, als zur Erzeugung des nächst tiefern Tons erforderlich sey. Zweitens sey der Combinationston viel zu schwach, und die eigentlichen bildenden Töne würden viel zu stark durchgehört, als dass man von dem Combinationstone Gebrauch machen könnte. Dem allen ist nun vorzüglich in den tieferen Octaven durchaus nicht so. Der Abt *Vogler* hat die Orgel der hiesigen St. Michaels-Hofkirche, die früher zwei sechszehnfüssige Hauptbässe und einen sehr schwach tönenden 32 Fuss besass, in der Art nach seinem Systeme verändert, dass er den einen im Gesichte stehenden 16 Fuss des Pedales hinten um $\frac{2}{3}$ seiner Länge mit einer Oeffnung versah, dass er nur die Quinte seiner ursprünglichen Länge angiebt. Wenn man nun den im Hintertheile der Orgel stehenden 16 Fuss zieht und z. B. $\underline{C}$ anstimmt: so erscheint, sobald man das Quintenregister im Gesichte dazu zieht, woraus das Verhältnsis $\frac{C}{G}$ entsteht, die nächsttiefere Octave, das 32füssige $\underline{\underline{C}}$ so vernehmlich, dass seine Erschütterung in der Nähe unerträglich wird. Man hört

die wunderbaren Bässe dieser Orgel sogar in der Nachbarschaft der Kirche über weite Gassen hinweg auf eine oft störende Weise.

Ein gewisser *Friedrich Striegel* in Leipzig hat erst vor Kurzem Blasinstrumente gebaut, deren ich selbst einige zu prüfen Gelegenheit hatte, und die in Betreff des leichten Ansprechens und der ausserordentlichen Reinheit und Stärke des Tons alles übertreffen, was ich in der Art je gehört. Der Grund dieser Vorzüge liegt nicht sowohl in der vollkommenen Bauart dieser Instrumente, als in der möglichsten Güte, Gleichförmigkeit und Dichte des dazu verwandten Metalls.

Noch verdient einigermassen hier angeführt zu werden: Der Abt *Vogler* erzählt von einem Theater in Italien, in welchem die Musik eine ausserordentliche Wirkung machte. Eine Thür, in die Mauer des Gebäudes gebrochen, zerstörte allen Effect der Musik so ganz, dass der Unternehmer sowohl, als auch der Musikdirector auf schleunigste Schliessung dieser Oeffnung drangen. Aber die Musik klang nicht mehr, und ein doppelt besetztes Orchester vermochte nicht mehr mit aller Kraftanstrengung, was früher ein einfaches mit aller Leichtigkeit und allem Glanze zu Wege gebracht.

Bei einem ählichen Falle sagt *Chladni* in seiner Akustik: „es sey ganz einerlei, ob das Blasinstrument gerade oder gekrümmt sey.“ Diess ist wiederum ein Irrthum. Ein Instrument spricht desto *härter* und unreiner und unvollkommener an, je enger es gewunden ist, und es giebt eine Grenze des Durchmessers der Windungen, über welche hinaus das Instrument gar nicht mehr zum Ansprechen gebracht werden kann.

Ueberhaupt ist die Theorie der Blasinstrumente noch in sehr tiefes Dunkel gehüllt, und so lange man nicht aufhört, mit *Klangfiguren und Resonanzfiguren zu spielen*, die, so lange sie nicht berechnet werden, von sehr geringem Nutzen für eigentliche Akustik sind, so lange ist auch kein Heil für eigentliche wahre Theorie dieser Instrumente zu hoffen.

Betrachten wir nur die *Mundstücke der Blasinstrumente* näher — zuerst das der *menschlichen Stimme.* Auf welche Weise wird es zum Tönen gebracht, oder auf welche Weise bringt es den Ton hervor. Die Anatomen erklärten seine Töne aus dem Schwingen der Stimmritzenbänder, und der geniale *Magendie* sah diess mit eigenen Augen, wie diess jeder sehen kann, der die Stimmritze eines lebenden Thieres bloslegen will. *Savart* leugnet diess, und betrachtet dieses menschliche Stimmwerkzeug als eine *Pfeife*, dem sogenannten *Vogelrufe* der Jäger ähnlich. Der grosse Physiker *Biot* erklärt den entstehenden Ton der menschlichen Stimme gleichfalls aus dem Vibriren der Stimmritzenbänder, aber die Fragen: auf welche Weise schwingen diese Bänder? *wie* werden sie zum Schwingen gebracht? — diese sind noch *nirgends* aufgeklärt, oder auch nur aufzuklären versucht worden.

Wir wollen zur Erklärung dieser einfachen Erscheinung, mit welcher sich unser grösseres Werk ausführlich beschäftigt, nur folgende Thatsachen ausheben.

Es kann, so oft ein Ton entsteht oder entstehen soll, immer nur ein Stimmritzenband schwingen, und damit diess geschehe, muss das andere stärker gespannt seyn, als das schwingende. Sobald beide Stimmritzenbänder einen gleichen Grad von Spannung annehmen, sobald muss alle Schwingung aufhören.

Von dieser Wahrheit kann uns ein einfaches Experiment überzeugen.

Bilden wir uns eine Röhre aus sehr dünnem Messingbleche, welche den Larynx vorstellt, etwa von ½ Zoll Durchmesser. An einem abgerundeten Ende derselben bilden wir eine künstliche Stimmritze und zwar, wie es mir aus vielen anderen Gründen immer am Besten schien, aus dem noch feuchten Häutchen eines Hühnereies. Ueberziehen wie die eine Mündung der Röhre mit zwei solchen Häutchen, dass in der Mitte eine dem ganzen Durchmesser der Oeffnung entsprechende Ritze, der Stimmritze des Menschen im gewöhnlichen Zustande so ähnlich als möglich, entsteht, und versuchten wir nun, mittelst des Mun-

des, oder eines künstlichen Blasewerkes, dem Instrument einen Ton zu entlocken: so werden sich, im Falle beide Häutchen gleich stark gespannt sind, beide zugleich durch die Spannung der Luftsäule im Innern der Röhre nach auswärts krümmen, aber es wird durchaus kein Ton entstehen. Drückt man aber das eine Häutchen mittelst eines Instruments oder des Fingers nur etwas weiter einwärts in die Axe der Röhre, als das andere: so wird dieses zweite, freie, sogleich zu schwingen und zu tönen anfangen. Ein Gleiches geschieht, wenn man das eine Häutchen stärker spannt als das andere, oder auch das eine ganz durch eine feste, unbewegliche, ihm ähnliche Lamelle ersetzt.

Füllt man ein Cylindergebläse, oder ein Gasometer, mit Rauch, und steckt obigen künstlichen Larynx an die Oeffnung desselben: so wird, so lange beide Häutchen gleiche Spannung haben, der Rauch in einem divergirenden geraden Strahl aus der Oeffnung strömen; sobald aber das eine der Bänder zu schwingen anfängt, sobald beugt sich auch der Strahl des Rauches wirbelnd nach der Seite der ruhigen Lamelle.

Die Ursache aller dieser Erscheinungen ist sehr leicht zu erklären.

Die Geschwindigkeit des Luftstroms in der Röhre hängt natürlich von der Druckhöhe der Wassersäule im Gasometer ab; diese in eine ihm entsprechende Luftsäule a verwandelt, giebt die Geschwindigkeit an der Ausflussöffnung $= \sqrt{a}$. Da aber die durch die Ritze verengte Oeffnung nicht so viel Luft ausströmen lässt, als der Querschnitt der ganzen Röhre fasst: so muss sich die Luft in der weitern Röhre langsamer bewegen, und diese verzögerte Bewegung kann zu der Geschwindigkeit an der Ausflussöffnung nur im Verhältnisse der beiden Oeffnungen stehen, woraus, wenn wir dieses Verhältniss wie $n:1$ nehmen, der Ausdruck $\frac{\sqrt{a}}{n}$ entsteht, von welchem der Druck auf die Häutchen abhängt u. s. f.

Der grosse *Daniel Bernoulli* hat in seinen bekannten, äusserst sinnreichen, hydraulischen Werke: Hydrodyna-

nica, S. 260 diesen Gegenstand näher beleuchtet, und für Wasser den Druck auf einen beliebigen Theil der Röhrenwand $\frac{n^2-1}{n^2}a$ entwickelt, was hier auch wohl für Gasarten angenommen werden kann. So lange nun die beiden Häutchen dem Stosse des Gases gleichen Widerstand entgegen setzen, so lange die Reaction der Röhre der Action des Gases gleich ist; so lange herrscht Gleichgewicht in allen Theilen der Röhrenquerschnitte, und es ist keine Ursache vorhanden, warum sich die Häutchen bewegen sollten. Sobald aber die eine der Membranen stärker gespannt ist als die andere: so wird sie von gleichem Drucke nicht so sehr gehoben werden können, als die loser gespannte. Diese, höher gehoben als die andere, hat nun von der einen Seite keine Wand mehr, welche der Elasticität des Häutchens und des Gases mit gleicher Kraft entgegendrückte. Das Gleichgewicht ist aufgehoben, die eine Membrane wird, von ihrer Elasticität getrieben, niederfallen, aber mit jedem unendlich kleinen Augenblicke, in dem sie sich der Ebene beider Häutchen näher bewegt, wird auch die eine Seitenwand wieder zu wirken anfangen, bis endlich die Membrane neuerdings gehoben wird, um wieder zu fallen, welches Spiel sich immer neu erzeugt, und das bewirkt, was man *Ton* nennt. Das Häutchen vibrirt und setzt die Luftsäule in der Röhre und die Röhre gleichfalls in Schwingung, und man kann, bei gehöriger Wahl der Röhre und der Häutchen, den Ton dem einer schönen Menschenstimme so ähnlich machen, dass man sich, vorzüglich in einem grossen Locale, der Täuschung gar nicht erwehren kann. Was die Luftsäule in der Röhre betrifft, so muss ich hier noch eines Umstands erwähnen, der auch beim Pfeifen mit dem Munde stattfindet. Man fühlt nämlich sehr deutlich, wann die Luft frei durch die Ritze, und wann sie vibrirend ausströmt. So wie der Ton erscheint, ist es, als wenn die Luftsäule plötzlich stille stände. Sie strömt auch in der That langsamer, nur stossweis, aus, und diess ist die Ursache, warum man auch beim Pfeifen mit dem Munde den Ton so lange anhalten lassen kann, ohne erschöpft zu werden.

Spannt man die schwingende Membrane dadurch immer mehr, dass man die Röhre, parallel mit der Stimmritze, entweder mittelst der Finger oder einer Maschine zusammen drückt, so kann man eine Scala von anderthalb Octaven hervorbringen u. s. f. Wählt man zur schwingenden Membran Eyhäutchen, so müssen sie, da sie sehr bald trocken werden, immer wieder feucht gemacht werden.

Diese Theorie des menschlichen Stimmwerkzeuges ist auch in der Regel die *Theorie* der Wirkung der Mundstücke und des Anblasens der Blechinstrumente, der Trompeten, Posaunen, Hörner und Serpente.

Man hatte auch von der Entstehung der Töne in den kesselförmigen Mundstücken dieser Instrumente einen ganz falschen Begriff. Alle Akustiker und Physiker suchten die Entstehung des Tons in den Mundstücken selbst, und glaubten, er entstehe durch das Durchpressen der Luft durch die enge Oeffnung des Mundstückes, wogegen diess lediglich dazu bestimmt ist, die Lippen aufzunehmen, sie zu bilden, und den Ton von ihnen in die Röhre des Instrumentes zu leiten.

Das tonerregende Werkzeug bei Hörnern, Trompeten, Serpenten, Posaunen sind die *Lippen*, sie bilden ein wahres *Schnarrwerk*, bilden den Ton selbst in seiner Basis, und nur seine Höhe oder Tiefe hängt von der Röhre des Instruments ab, sowie seine Qualität ganz von dem Trichter desselben, oder dem Schallstücke, welches den eigentlichen musikalisch brauchbaren Ton ganz allein erzeugt.

Man kann mittelst des kräftigsten Cylindergebläses auf einer Eisenhütte den Luftstrom mit aller möglichen Kraft in ein solches Blechinstrument durch das Mundstück pressen lassen, man wird durchaus nie einen Horn-, Trompeten- oder Posaunenton erzeugen. Es ist durchaus ein Schnarrwerk dazu erforderlich, und wenn man ein solches Schnarrwerk mit einem Blechinstrumente verbindet, kann man wahre Trompetentöne erzeugen, die von den mit den Lippen erzeugten nicht unterschieden zu werden vermögen.

Zur Bildung eines solchen Schnarrwerkes mittelst

der Lippen, ist nöthig: dass *erstens*, die Lippen keine solche Ritze bilden, wie bei dem menschlichen Stimmwerkzeuge; *zweitens*, dass nur der innerste, weichste Wulst der Lippen sich äusserst leise berühre, oder dass beide Lippen nur mit dem innersten, erhabensten, weichsten Wulste ganz leise und schmal aufeinander liegen.

Die Art, wie dieses Lippenschnarrwerk in Schwingung versetzt wird, ist folgende.

Es ist hierzu nicht eigentlich ein unterbrochener Luftstrom, der ungehindert aus den Lungen kömmt, nöthig, ja es ist für jeden, der z. B. die Trompete blasen lernen will, erstes Gesetz, nie mit der Brust, wie man zu sagen pflegt, sondern immer mit den Wangen zu blasen, fast auf eine ähnliche Art, wie das Löthrohr mit dem Munde behandelt wird. Die Lunge ist blos das Reservoir, die Wangen immer mit frischer Luft zu füllen, wenn sie sich zu entleeren anfangen.

Die Muskeln der Wangen müssen sich, sobald ein Ton erscheinen soll, plötzlich zusammenziehen, wodurch die Höhle des Mundes eben so schnell verengt, die Luft in derselben comprimirt wird, und sich da einen Ausweg bahnt, wo sie den wenigsten Widerstand findet, nämlich zwischen der nur äussert lose und leicht auf einander liegenden Lippenportion, welche durch den Ring des Mundstückes gebildet wird.

Sobald sich die Lippen geöffnet haben, und Luft dadurch entwichen ist, hat sich auch in demselben Augenblicke das Gleichgewicht im Innern der Mundhöhle wieder hergestellt, die Lippen fallen wieder zusammen, während sich die Mundhöhle immer zu verengen fortfährt, die Lippen wieder auseinander treibt, welche, wenn wieder Luft entwichen, und das Gleichgewicht zwischen der Spannkraft der Lippen und der Luft wieder hergestellt ist, wieder zusammen fallen, um neuerdings auseinander getrieben zu werden. Dieses wechselweise Oeffnen und Schliessen der Lippen ist das, was wir Vibriren nennen, und was den Ton erzeugt. Das Spannen der Lippen mittelst des kreisförmigen Muskels bewirkt, in Verbindung

mit der Luftsäule im Instrument und ihren aliquoten Theilen, die *Quantität* des Tones.

Wenn man sich, statt der Mundstücke aus Messing, solcher aus weissem Glase bedient, so kann man das Schnarren der Lippen sehr gut wahrnehmen. Auch wenn man ein Mundstück anwendet, das sich in einem seiner grösseren Querschnitte auseinander nehmen lässt. Bläst man einen etwas hohen Hornton an, und entfernt dann plötzlich das Instrument mit dem untern Theile der Embouchüre, so lässt sich in einem Spiegel das Spiel der Lippen noch deutlicher wahrnehmen.

Das *Pfeifen* mittelst des Mundes scheint auch hierher zu gehören, unter die Schnarrwerke nämlich, und *Munke* sagt in seinem Handbuche: die Luft werde zwischen den *vibrirenden Lippen* durchgepresst; allein dem ist nicht so, und ich werde später beweisen, dass die Lippen hier gar nicht vibriren, keinen unmittelbaren Antheil an der Bildung des Tones besitzen, sondern dass das Pfeifen mit dem Munde vielmehr unter die Rubrik der Flötenwerke gehöre.

Unter die Rubrik der Schnarrwerke gehört auch die Theorie der Mundstücke der *Oboën*, *Fagotte*, *Clarinetten*. Man wusste jedoch bisher von diesen Mundstücken weiter nichts, als dass ihre Blättchen vibriren; wie aber diess zu Stande gebracht werde, und unter welchen Umständen — darüber hat man noch nicht einmal eine Erklärung zu geben versucht.

Ich will darüber hier einen kurzen Inbegriff dessen geben, was ich in meinem grössern Werke durch Experimente und den Calcül entwickelt habe.

Poisson, in den *Mémoires de l'Académie royale* T. II u. T. X. u. a. m., hat durch seine unschätzbaren analytischen Untersuchungen sehr gut die Erscheinungen erklärt, welche Statt finden, wenn eine vibrirende Luftschicht auf eine, in einer Röhre eingeschlossene, ruhende stösst.

Die Wirkung jedoch, die ein strömender, bewegter, aber nicht vibrirender Luftstrom, der auf eine, in

einer Röhre eingeschlossene, ruhende Luftsäule stösst, auf diese ausübt, geht aus den längst bekannten Fundamentalsätzen des Stosses hervor, ist aber in dieser Hinsicht gar nicht beachtet worden.

Wenn ein Luftstrom auf eine, in einer Röhre eingeschlossene, Luftsäule stösst, so verhalten sich die beiden Luftsäulen, wie zwei aneinanderstossende elastische Körper überhaupt, von denen der eine ruht, der andere bewegt ist. Sie vertauschen entweder ihre Geschwindigkeiten ganz, oder sie werden mit ungleicher Geschwindigkeit bewegt, oder der anstossende geht zurück u. dgl., versteht sich, diess alles im ersten Zeitdifferentiale. In jedem Fall entsteht zwischen den beiden Luft - Massen ein luftverdünnter Raûm, das Gleichgewicht zwischen der innern und äussern Luft wird aufgehoben, die äussere lastet auf dem Blättchen und *drückt das Blättchen einwärts*, oder vielmehr beide zusammen.

Man kann sich von diesen, durch Schlüsse sich ergebenden, Resultaten sehr leicht durch Versuche überzeugen.

Man verfertige sich eine cylindrische Röhre aus sehr feinem, etwa aus seidenen oder chinesischen Papiere von 2 oder 3 Linien Durchmesser, lasse sie hierauf gleichförmig von Wasserdampf durchdringen, dass sie äusserst geschmeidig werde, und blase vermittelst eines starren Röhrchens schnell in die Röhre. Der Erfolg ist immer: *die Röhre wird sogleich platt zusammengedrückt werden.*

Dass der Luftstrom erst aus einem engern in einen weitern Raum gelangen müsse, um zu Folge eines ganz andern Gesetzes, als das *des Stosses*, auf welches wir uns oben beriefen, einen luftverdünnten Raum hervorzubringen, wie *Navier* aus seinen Formeln folgerte, ist nach meinen Erfahrungen und Rechnungen nicht der Natur gemäss.

Um von diesen Erfahrungen auf die Röhrchen des Fagotts und der Oboë Anwendung zu machen, habe ich den Inhalt beider Röhrchen, in Bezug auf ihren cylindri*schen* Theil und jenen breitern, gedehnten, der aus zwei

körperlichen konischen Sectionen besteht, verglichen, und gefunden, dass der Inhalt des breitern Theils des Fagottröhrchens dem cylindrischen völlig gleich, der Inhalt des breitern Theiles des Oboë-Röhrchens viel geringer sey, als der seines cylindrischen Theiles. Man kann also die Wirkung der beiden auf einander stossenden und aus einander weichendenLuftschichten gemäss diesem inRechnung ziehen.

Schneidet man nun in den flachern Theil eines Fagottröhrchens eine etwa 1 oder 2 Linien haltende Oeffnung, so wird diess Röhrchen auf keine Weise mehr zum Vibriren zu bringen seyn.

Will man, wenn man dem Calcül nicht glaubt, sich durch Versuche überzeugen, ob die Luft, während die Blättchen vibriren, auswärts oder einwärts drücke, so darf man überhaupt nur die Oeffnung mit einem nassen, sehr zarten Stückchen feinen Papiers bedecken, so wird beim Anblasen die Embouchüre wieder zu schwingen anfangen; aber im nämlichen Augenblick auch das Papierstückchen nicht nach aussen, sondern einwärts, oder auch durchgerissen werden nach innen.

Um sich von dem Drucke, der während des Blasens die Blättchen zusammendrückt, zu überzeugen, kitte man an die Oeffnung im Röhrchen eine heberförmig gebogene Glasröhre, und fülle die Schenkel auf eine mässige Höhe mit Wasser: so wird, sobald man zu blasen anfängt, das Wasser in dem einen Schenkel emporsteigen, und oft bis in den Mund gerathen, ja ich bekam bei einem solchen Versuche, bei welchem ich den äussern Druck mittelst Quecksilber mass, das Blaswerk voll Quecksilber.

Bei Clarinett-Mundstücken findet ein ähnlicher Vorgang Statt. Diese Mundstücke laufen bekanntlich in eine keilförmige Schneide aus, und hier lässt das elastische Blättchen eine Ritze, welche durchaus nothwendig ist, wenn das Instrument zur Ansprache gebracht werden soll.

Die mittelst der Wangen comprimirte Luft stösst auf das elastische Blättchen und auf den Luftkeil, der im Kopfe der Embouchüre enthalten ist, verdrängt ihn und strömt nun selbst durch die Oeffnung.

Dadurch geschieht es, dass die Luftmolecüle, je näher sie der Ritze kommen, durch welche sie strömen, desto schneller beschleunigt sich bewegen, und, im Vereine mit dem ursprünglich ersten Stosse, die sich nur successive bewegenden Luftmolecüle des Blättchens gegen die Oeffnung hinstossen.

Je näher indess das Blättchen der Oeffnung rückt, desto beschränkter wird das Durchströmen der Luft, desto geringer, je mehr nämlich ihre Ursache abnimmt, die Beschleunigung, desto mehr verwandelt sich der Stoss der comprimirten Luft in *Druck*, welcher letztere die Elasticität des Blättchens nicht überwinden kann, und desto mehr tritt die Elasticität des Blättchens wieder hervor; das Blättchen schnellt, da die Elasticität des Stosses erloschen ist, vermöge seiner Elasticität wieder zurück, um neuerdings die Ritze zu öffnen, dadurch Durchströmen und Stoss zu veranlassen, und so das Schwingen des Blättchens zu bewirken.

Man kann sich von diesem eben erzählten Vorgange sehr leicht durch Versuche überzeugen, wenn man, statt der Clarinett-Embouchüre, eine gewöhnliche sogenannte *Stimme* der messingenen Kindertrompeten wählt. Das schwingende Blättchen ist hier blos mittelst eines Kieles befestigt; man kann es verlängern oder verkürzen, nach Belieben durch ein neues ersetzen, da es blos aus Rauschgold besteht u. dgl. Das ganze Instrumentchen kann man endlich mittelst eines Korkstöpsels in einer Glasröhre befestigen, bald mit der Zunge nach innen, bald nach aussen, und so dasselbe durch Verdichtung oder Verdünnung der Luft, durch Blasen oder Saugen, zum Vibriren bringen. Man hat dabei noch den Vortheil, dass man die metallene Hohlkehle mit solchen aus anderen Stoffen verwechseln kann, um sich zu überzeugen, dass die Qualität des Tones dieser Schnarrwerke durchaus nur von der metallenen Rinne abhänge, an welcher die Zunge befestigt ist. Der Ton wird schon fast unkenntlich, wenn die Zunge von der Hohlkehle nur durch eine weiche Zwischenlage getrennt wird, und verliert allen *Charakter*, wenn man, statt der metallenen Hohlkehle, z. B.

eine aus einem zur Hälfte gespaltenen Federkiele wählt, oder dergleichen.

Lässt man die Zunge so weit über die Stimme hervorragen, dass sie zu langsam schwingt, um zu tönen, so kann man ihr Spiel am besten beobachten, und sie sogar in verhältnissmässig grösseren oder kleineren Bogen schwingen lassen. Immer muss man sich vor der Idee verwahren, als wirke die comprimirte oder dilatirte Luft durch Druck auf die Zunge; ein Druck würde die Zunge fest an die Stimme angepresst erhalten, was ebenfalls der Versuch beweiset, wenn die Zunge sehr dünn gewählt wird.

Eine eigene Art schwingender Membranen bildet ein etwa 1 Linie breites und ungefähr 4 Zoll langes Streifchen Papier, das, vermittelst eines Gewichtes, wie die Saite eines Monochords, in der Art gespannt wird, dass seine beiden Endpuncte fix bleiben. Bringt man diese Vorrichtung einem Blasewerke nahe, so dass die Luft aus einer schmalen, mit dem Streifen parallelen, Ritze auf die Schärfe dieses Streifens stösst: so geräth der Streifen sogleich in Schwingung, und er schwingt sich drehend um seine Längenachse. Ein blos an einem Ende befestigter Streifen vor dieselbe Ritze gebracht, bewegt sich wie eine an einem Ende befestigte Lamelle, nämlich stets parallel mit und um die Axe ihrer Befestigung.

Die Erklärung der Art, wie die Streifen in Schwingung gerathen, unterliegt keiner Schwierigkeit. Die an einem sowohl, als an beiden Enden festen Streifen schwingen nur in der ihnen in diesem Zustande natürlichen Richtung. Stösst der Luftstrom auf die an beiden Enden festen Lamelle, so kann sie nur sich drehend aufwärts oder abwärts dem Stoss ausweichen. Sobald sie die durch den Stoss erhaltene Bewegung ausserhalb der Wirkung des Stosses gebracht hat, führt sie ihre eigene Elasticität und zugleich der *Luftstrom selbst* wieder an die alte Stelle zurück, der gegen den aus der Ritze strömenden stürzt, welcher letztere immer die nächste Luftschicht, vermöge der Adhäsion beider Luftschichten, mit sich fortreisst, und so eine Strömung in der den Strahl umgebenden Atmosphäre

hervorbringt, welche alles in die Strömung gerathende dem Strahl entgegenführt.

Bei allen bisher betrachteten Blasinstrumenten bildet die im Instrument enthaltene Luftsäule blos das Medium, welches, in Verbindung mit dem vibrirenden Blatte, die Quantität des Tones hervorbringt, und die Schwingungen gleichförmig dem Instrumente mittheilt. Hier hat die Länge der Luftsäule überhaupt nur einen secundären Einfluss, die eigentlich den Ton erregende Ursach ist das *Blatt*.

Es giebt aber auch Blasinstrumente, wo die Luftsäule selbst die tonerregende, *der erregende Grund des erscheinenden Tons ist*, und dahin gehören die sogenannten *Flötenwerke*.

Die merkwürdigsten unter diese Rubrik gehörigen Töne sind wohl die durch *Pfeifen mit dem Mund* erregten.

Es ist ein Irrthum, wenn man den Lippen einen andern Einfluss dabei zugesteht, als den die *Grösse* und *Form* der Oeffnung zu bestimmen, durch welche die Luft strömen soll.

Dass die Lippen dabei gar keinen andern Einfluss äussern, als den die Form zu bestimmen, beweiset der Versuch, wenn man Röhren von verschiedener Gestalt zwischen die Lippen bringt.

Durch cylindrische kann nicht leicht ein Ton erzeugt werden; allein durch *konische*, die Basis des Kegels nach aussen gekehrt, erscheint sogleich der charakteristische Ton des Pfeifens, nur dass, da sich die Oeffnung der mittlern Röhre nicht nach Belieben, wie die der bildbaren Lippen verändern lässt, die *Quantität* des Tons immer die nämliche bleibt.

Auf dieser *kegelförmigen Oeffnung* der Lippen beruht der ganze Grund dieser bisher so räthselhaften Töne, und der Zweck dieser kegelförmigen Oeffnung ist kein anderer, als die Luft *nicht* in einem ununterbrochenen Strome, sondern *stossweis, in Wellen*, hinein oder aus dem Munde treten zu lassen. Die Muskeln der Wangen, der Mund *überhaupt*, hat dabei nur noch die Function, auf die *Ent-*

stehung dieser Wellen zu achten, und sie in ihrem Gange nicht zu stören, sondern zu *unterstützen*. Desshalb ist die so genaue Regulirung des Athems nothwendig, und wer nicht durch Uebung erlangt hat, das Ausströmen genau mit der Bildung der Wellen in Einklang zu bringen, kann nicht *pfeifen*. Ein zu heftiges Blasen sowohl, als ein zu gelindes, ist im Stande jeden Ton zu zerstören.

Setzen wir den Fall, wir lassen mittelst des Backenmuskels eine kleine Portion der in der Mundhöhle enthaltenen Luft in die konische Lippenöffnung treten, und so moderat, dass kein eigentliches Strömen entstehe: so muss diese Luftportion die erste, ihr gleiche, dann aber immer breitere und breitere Schichten verdrängen, und sie wird auf ihrem Wege so lange verzögert werden, bis der freien Ausbreitung dieser Luftschichten im unbegrenzten Raume keine Wände mehr im Wege stehen. Diese Retardation der Luftportion während ihres Durchganges durch die konische Oeffnung ist der Grund der ersten Welle, auf welche, wenn das Spiel der Wangen seine gehörige Kraft und Gleichmässigkeit behauptet, mehrere gleiche folgen, welche den Ton bilden. Alles kommt hierbei auf das Spiel des Mundes und das ganz gelinde, eigentlich nur stossweis erfolgende, Athmen an. Ein ähnlicher Fall findet auch Statt, wenn ich den Athem, anstatt ihn durch die konische Röhre zu blasen, einwärts ziehe.

Eine Maschine, welche ganz die Stelle der konisch geformten Lippen vertritt, und ihrer Bauart nach keine so genaue Regulirung des Athems erfordert, ist der sogenannte *Vogelruf* der Jäger, mit dem sich *Savart* beschäftigt hat, und aus dem er die menschliche Stimme erklären wollte.

Der cylindrische, oder überhaupt kubische, hohle Körper schliesst eine gehörig begrenzte Luftmasse ein, welche die oben durch die Oeffnung leise eintretende Welle empfängt, umhüllt und vertheilt, auf eine ähnliche Weise, wie sich Wellen von einem ins Wasser fallenden Tropfen verbreiten. So schreitet die erste Welle, sich auseinanderbreitend, fort und tritt endlich an der entgegengesetzten

Stelle wieder aus dem Cylinder. Der Raum zwischen den Platten der Maschine, der der ersten erregenden, durch die kleine Oeffnung sehr beschränkten, Welle zur Verbreitung dient, ist die Basis des durch diese Maschine entstehenden Tones.

Der Bau der sogenannten Flötenwerke der Orgeln und der der *Flöten* selbst beruht auf dem nämlichen Principe. Da hier der erregende Luftstrom unmöglich so genau regulirt werden kann, dass der erste Stoss des Luftstromes nur den ersten Theil der Luftsäule trifft u. dgl., so ist hier das Labium oder die Schärfe des Mundloches dem Luftstrom entgegenstellt, oder die Flöte hat, wie man zu sagen pflegt, einen *Aufschnitt.* Die *Quantität des Tones* bedingt hier allein die Länge der Luftsäule, die *Qualität* desselben hingegen die Materie der Flöte und das Labium.

Lässt man aus einer Ritze Luft gegen eine *Schneide* strömen, so spaltet sich der Luftstrom in zwei Pinsel, die jedoch zusammen genommen breiter sind, als der einfache, divergirend aussehende Büschel, was man am besten dann bemerken kann, wenn man die Luft des Gebläses mit Rauch schwängert. Fängt aber die Schneide selbst zu vibriren an, oder die der Schneide zunächst liegende Luftsäule, so verschwinden die beiden strömenden Pinsel, und der Strom verwandelt sich wirbelnd in eine sich gleichförmig verbreitende Wolke.

Alle diese Flötenwerke hat man, ihrer Bauart nach, im Falle die Flötenwerke nicht *gedeckt* sind, immer als eine, an einem Ende völlig, am andern zum Theil *offene*, zum Theile gedeckte Röhre zu betrachten.

Wir haben schon beim Stosse des Luftstroms auf eine Saite erwähnt, dass die Luft in Wellen zurückgehe, oder dass vielmehr die erste, durch den Stoss auf den Widerstand erregte, wellenartige Verdichtung rückwärts wirke, und einen beträchtlichen Theil des rückwärts liegenden Luftstroms in eine Wellenreihe verwandle, die, unter einem spitzigen Winkel ins Innere der Pfeife tretend, auf die im *Pfeifen*körper eingeschlossene Luftsäule stossweise nach ih-

rer Wellenform wirke. Die Luftsäule, einmal angeregt, fängt an zu schwingen nach Massgabe der sie treffenden Welle. Die verdünnende oder verdichtende Welle dieser Säule treten, sowohl bei der Oeffnung oben, als beim Aufschnitte von unten, heraus, über welche und durch welche, mit ihnen zusammenfallend oder entgegenwirkend, der Luftstrom aus der Ritze seinen Weg nimmt.

Der geniale *Poisson* hat über die Bewegung der Luft in Pfeifenröhren äusserst interessante analytische Untersuchungen angestellt, die der aufmerksamsten Beachtung werth sind.

Ich habe oben gesagt, unsere Flötenpfeifen der Orgeln seyen, auch wenn sie oben offen sind, doch als zum Theile gedeckt zu betrachten. Ihre Schwingungskraft liegt desshalb mehr nach der untern Oeffnung zu, und desshalb müssen auch genau berechnete Pfeifen immer noch nachgestimmt werden.

Die Lage der Schwingungsknoten zu erforschen, will ich hier aus meinen Fundamentalgleichungen eine allgemeine, verständliche, einfache Formel aufstellen, welche zur Erforschung des Tones bei allen Pfeifen, die zum Theile gedeckt sind, unter der gehörigen Vorsicht, dienen kann. Nennen wir nämlich x den Ton, der durch theilweise Deckung, oder durch Beengen des obern Theiles der Pfeife, entsteht, r den Ton der offenen Pfeife, das Verhältniss des weitesten Querschnittes der Pfeife zu der obern Oeffnung $n:1$, so haben wir $x = r + \frac{\sqrt{\frac{n}{1}}^{2}}{r}$. Das Verhältniss der Weite der Pfeife zu ihrer Länge bestimmt übrigens zum Theile, wie viele Schwingungsknoten beim ersten Anblasen erregt werden. Je enger die Pfeife ist, desto mehr beschränken die starren Wände das Fortschreiten oder Ausbilden der ersten Welle, desto kürzer und dichter wird sie, desto geschwinder der reflectirenden Wände halber, und desto mehr Schwingungsknoten entstehen in der Röhre; daher Instrumente mit einem sehr langen und dünnen Rohre, Töne mit *einem* Schwingungsknoten nur sehr schwer und undeutlich geben.

Wir wollen zum Beschluss unserer Abhandlung noch einen wichtigen, bisher gar nicht erläuterten Theil der musikalischen Blasinstrumente, nämlich die Theorie der *Seitenlöcher*, berühren.

Chladni sagt: Es scheine, der gegenwärtige Standpunct der Analysis sey noch zu tief, um von ihr Aufschlüsse über diesen Gegenstand zu erwarten; und *Gottfr. Weber* nimmt die ganze Sache zu kindlich, wenn er erklärt: Eine Flöte in der Mitte abgeschnitten, gebe die Octave, also, da ein Loch hinein gebohrt, werde gleichfalls die Octave geben. Das Verkürzen um die Hälfte, nach dem Gesetze: die Töne der Pfeife verhalten sich wie ihre Länge, ist wohl, streng theoretisch genommen, richtig; aber *erstens* ist in der Ausführung nothwendig, dass die Pfeifen cylindrisch oder prismatisch seyen, was nicht einmal bei allen Orgelpfeifen der Fall ist; dann hat die Stelle des Mundloches selbst Einfluss auf den durch Verkürzung erscheinenden Ton, und endlich *die Oeffnung desselben.*

Bei der Länge einer Querflöte ist immer der oberhalb des Mundloches liegende Theil der Pfeife als gedeckt, und darum doppelt in Rechnung zu führen. Erst diese so corrigirte Luftsäule giebt als Hälfte so ziemlich auch die Octave des Grundtones der Flöte, im Falle sie cylindrisch ist. Ist sie konisch, so muss demnach von dieser corrigirten Hälfte noch immer ein Cylinder, oder vielmehr abgestumpfter Konus weggeschnitten werden, dessen Höhe das oben bestimmte *radicale* Verhältniss der Basis zum Puncte des Abschnitts ist u. s. w. Der *Correction*, des, die Pfeife auch von unten zum Theile deckenden, *Mundloches* halber, nicht zu gedenken, die durch obige Formel bewerkstelligt werden muss.

Was die Bestimmung der Seitenlöcher an cylindrischen Flöten selbst betrifft, so muss man vor Allem beachten, dass jede Welle, sobald sie an das offene Ende einer Röhre gelangt, in ihre entgegengesetzte verwandelt werde; so wird die positive negativ und umgekehrt.

Stellen wir uns vor, es sey eben eine verdichtende

Welle am obern Ende in die Luft auszutreten bereit, und wir öffnen in dem nämlichen Augenblick ein Seitenloch, so wird auch hier sich die verdichtende Welle verwandeln, und eine verdünnende von oben und der Seite zugleich eintreten.

Die Wirkung beider Wellen hängt von der Grösse beider Oeffnungen ab, und zugleich von der Länge der Luftsäule, die zwischen beiden liegt. Denn da sich die Wirkung beider Wellen durch die ganze Luftsäule verbreitet, so wird, wenn sich die Schwinungszahlen wie die Längen der Röhren verhalten, die Schwingungszahl des neuen Tons im Verhältnisse der von oben und zur Seite eintretenden Wellen zu der ganzen Luftsäule stehen.

Denken wir uns ferner die Röhre da abgeschnitten, wo wir das Griffloch anbringen wollen, und betrachten wir den Ton, oder die Schwingungszahl, den die Luftsäule in diesem Zustande geben würde, und die sich auch bei konischen Flöten nach dem oben Gesagten berechnen lässt, und betrachten wir sie als constant.

Denken wir uns ferner an diese Stelle noch ein Stück der Luftsäule bis zum nächsten Griffloch angesetzt, so wird der Ton oder die Schwingungszahl im Verhältnisse dieses zugesetzten Stückes der Luftsäule wachsen.

Sobald wir aber eine Seitenöffnung an der Stelle anbringen, wo wir uns das neue Säulenstück angesetzt gedacht haben, so wird dieses zugesetzte Stück nicht mehr als ein vollkommen homogener Luftcylinder betrachtet werden können, weil die zur Seite eintretende Welle ihr ursprüngliches Verhältniss zur ganzen constanten Luftsäule in eben dem Verhältniss aufhebt, in dem sie zur oben eintretenden steht. Nennen wir demnach, um das Gesagte, so viel als hier möglich, nur im Allgemeinen zu erläutern, die Weite der cylindrischen Röhre a, die Oeffnung des Griffloches b, die Schwingungszahl, welche das der constanten Luftsäule zugesetzte Säulenstück ohne Seitenöffnung hervorbringen würde c, und die durch die Seitenöffnung neu erzeugte x: so

gilt dass einfache Verhältniss $a : b = c : x = \frac{a}{b} = \frac{c}{x} =$, $x = \frac{bc}{a}$, welcher Ausdruck also die neue Schwingungszahl oder die neue Luftsäule bezeichnen wird, welche ohne Seitenloch den nämlichen Ton erzeugen würde, den die bekannte Luftsäule c mit dem Seitenloche b hervorbringt. Bezeichnen wir die Töne der Grifflöcher mit $A\ B\ C$ u. s. f., so erhalten wir eine Reihe, und wenn D die constante Röhrenlänge bedeutet : $A = D + \frac{bc}{a}$, $B = D + 2\frac{bc}{a}$, $C = D + 3\frac{bc}{a}$ u. s. w., wobei die Grössen a, b, c entweder als beständig, oder als veränderlich betrachtet werden können.

Haben wir jedoch eine konische Flöte, so müssen wir, um jeden Theil des abgestumpften Konus bestimmen zu können, den ganzen Konus kennen lernen, von dem der Flötenkörper ein Theil ist. Den ergänzenden Theil desselben zu bestimmen, nennen wir den Diameter der Grundfläche des Konus ef, den Durchmesser des engsten Theiles des Konus gh, die Achse des abgestumpften Kegels ik und ihr Complement lm: so haben wir die bekannte Proportion $ef - gh : gh = ik : lm$.

Daraus können nun auf die leichtste Weise die Verhältnisse der, die anzusetzende Luftsäule begrenzenden, Querschnitte bestimmt werden; denn sie verhalten sich wie ihre Abstände vom Scheitel des Konus u. s. w., oder natürlich wie die Quadrate der Abstände ihrer Durchmesser.

Auf diese Art fällt aber der Ton für die angesetzte Luftsäule, die, statt cylindrisch, konisch ist, etwas zu tief aus; es muss also, da wir bei einem sehr kleinen Theile der Röhre die konische Form ohne Irrthum als cylindrisch gelten lassen können, noch ein Scheibchen abgeschnitten gedacht werden, dessen Grösse, oder Höhe vielmehr, eben das radicale, oben bestimmte Verhältniss des obern und untern Querschnittes des eben in Rechnung stehenden Röhrenstücks angiebt u. s. w.

So viel über Grundsätze, die ich zum Theile schon ins

Leben geführt, indem ich Hörröhre gebaut habe, die trotz dem, dass sie die Töne concentriren und verdeutlichen, wie keine der bisher gekannten Arten, dennoch von dem peinlichen Fehler des Brausens, der ein ohne diess leidendes Gehör so sehr angreift, ganz frei sind u. dgl. Ich habe sie hier nur vorläufig aphoristisch andeuten wollen, damit sie von Anderen aufgegriffen und weiter bearbeitet werden mögen, um so mehr, da mein ausführliches, die ganze Akustik analytisch behandelndes Werk, bei dem Aufwande für Druck und Kupfertafeln, und der bei Werken ähnlicher Art nur geringen Hoffnung zum Absatz, in diesen Tagen schwerlich ein Verleger finden dürfte.

Zur physischen Geographie und Meteorologie.

1. *Einige Bemerkungen über die Glätscher*,

von

Ludwig Friedrich Kämtz.

Es giebt Reisende, die mit einem ausgezeichneten Scharfblick eine Menge gründlicher Kenntnisse verbinden und ihre Untersuchungen über alle Gegenstände ausdehnen, die sich auf den physischen und moralischen Zustand der von ihnen besuchten Gegenden beziehen. An die Spitze derer, die ihre Arbeiten im Alpengebirge unternommen haben, ist *Horaz Benedict von Saussure* zu stellen; wenige haben ihn erreicht, von Niemandem ist er übertroffen worden, und noch lange werden seine Reisen durch die Alpen eine der reichhaltigsten Fundgruben für den Naturforscher seyn. Der Name von solchen Gelehrten wird dann häufig genannt, und besonders in einer Gegend, welche so viel von Reisenden durchzogen wird, als die Alpen, hört man fast täglich den Namen *Saussure* nicht ohne grosse Ehrfurcht aussprechen. Aber durch den verdienten Ruhm, welcher solchen Forschern zu Theil wird, werden nicht selten andere, denen es an den nöthigen Kräften fehlt, verführt, ihrem Beispiele zu folgen. Ohne ausrei-

chende gründliche Kenntnisse glauben solche dann gewöhnlich, dass durch ein wenig Unerschrockenheit beim Besuchen gefährlicher Puncte Alles gewonnen sey; und ein falsches Streben nach Originalität verleitet dieselben häufig zur Aufstellung kühner Hypothesen, sollten diese auch aller gesunden Naturforschung widersprechen. Die Behauptungen solcher Gelehrten werden aber um so hemmender für die Fortschritte der Wissenschaft, da nicht viele, mit hinreichenden Kenntnissen ausgerüstete, Beobachter auf diesen gefährlichen Reisen zu folgen den Muth haben

Herr Caplan *Hugi* in Solothurn, dem das Verdienst nicht abzusprechen ist, die Berge eben so gut zu erklettern als ein Gemsjäger, hat in seiner *naturhistorischen Alpenreise* (Leipzig bei *Fleischer* 1830) eine Menge neuer Hypothesen und Untersuchungen mitgetheilt. Hauptsächlich beziehen sich dieselben auf Geognosie und Physik. Was die erstere Disciplin betrifft, so muss ich die Beurtheilung seiner Ansichten den Mineralogen überlassen; die Gründlichkeit seiner physikalischen Kenntnisse aber ziehe ich in Zweifel, wenigstens ist in seinem Buche nichts davon zu erkennen. Es ist ein vages Herumsprechen und Phantasiren ohne Gehalt, und fragt man sich endlich, was der langen Rede kurzer Sinn, so hält es meist schwer, einen solchen zu finden.

In keinem Abschnitte dieser Schrift aber wird der unbefangene Naturforscher zu den obigen Betrachtungen so sehr bewogen, als in den Bemerkungen über die Glätscher (S. 328 — 378), in denen so manches Neue vorkommt, dass derjenige, welcher diese Gebilde nicht kennt, leicht von dem Verfasser für seine Meinung gewonnen werden kann. Ich selbst hatte dieses Schicksal; als ich jedoch zuerst den Glätscher an den Quellen der Rhone gesehen hatte und darauf bei meiner Reise durch Wallis mehrere Glätscher in den Querthälern besuchte, ward ich schwankend; ich wagte nicht zu entscheiden, sondern versparte die Untersuchung für die Umgegend des Mont Blanc. Nachdem ich flüchtig die wichtigsten Glätscher des Chamounithales besucht hatte, entschloss ich mich, denjenigen, welcher den

Arveiron speist und welcher gewöhnlich das Mer de glacé heisst, näher zu bewandern. Um das Verhalten des Eises zu allen Tageszeiten kennen zu lernen, blieb ich Nachts in dem Pavillon auf dem Montanvert, hier am Rande des ewigen Eises damit beschäftigt, die Arbeiten von *Saussure* und *Hugi* nochmals zu studiren. Das schönste Wetter, heller Mondschein und ein trefflicher Führer (*François Deblanc*) waren meinen Absichten im hohen Grade förderlich. Das Resultat meiner Reise war, dass *Saussure* fast immer da Recht hatte, wo seine Meinung von der von *Hugi* abwich.

Es würde jedoch voreilig seyn, wollte ich hier eine ausführliche Beurtheilung aller Ansichten des Herrn *Hugi* geben; um dieses zu thun, ist ein wiederholter Besuch der Glätscher in verschiedenen Jahren erforderlich. Man muss untersuchen, welche Veränderungen diese Massen nach schneereichen und schneearmen Wintern, und trockenen und nassen Sommern erleiden. Aber einige dieser Ansichten sind so beschaffen, dass ihre Unhaltbarkeit beim ersten Besuch eines Glätschers in die Augen fällt.

Herr *Hugi* ist der Meinung, dass die Glätscher nicht durch von den höheren Spitzen in die Tiefe gestürzten Schnee gebildet werden, er denkt vielmehr an ein eigenthümliches Wachsen derselben. Die Glätscherschründe leitet er aus der ungleichen Ausdehnung am Tage und während der Nacht her, und fährt dann auf S. 359 fort:

„Für das Angeführte sowohl, als für die Geschichte der Glätscher überhaupt, sind die sogenannten Glätschertische, und vorzüglich die sogenannten Gufferlinien von grosser Bedeutung. Die ersteren sind einzelne auf Glätscherkegeln ruhende Steine, die letzteren hingegen zusammenhängende, über die Glätscher auslaufende Schuttlinien. Als Thatsache fällt hier zunächst jedem Forscher dieses auf: wenn die Gufferlinie noch in der Region des Firnes über selben herabläuft, so ist sie noch nicht über die Firnfläche erhaben; sobald sie hingegen die Firnlinie überschritten und den Glätscher erreicht hat, so beginnt sie über seine Fläche wallartig, der ganzen Länge nach, sich aufzuthürmen. Dieses Emporwachsen steigt in dem Verhältniss, in welchem

der Glätscher lang und horizontal ist und mithin im Herabsteigen einen grössern Widerstand zu überwinden hat. Gegen den Ausgang der Glätscher, wo die Masse ohne Widerstand vorrückt, oder vielleicht ihre höchste krystallinische Bildung erreicht hat, sinkt die oft gegen 80 Fuss hohe Gufferlinie ganz zur Glätscherfläche herab und vermag nicht mehr über selben sich zu heben. Gleiches ist auch bei den Glätschertischen der Fall. Eine weitere Thatsache ist diese: nie wird man die Gufferlinie mit Schründen durchzogen finden. Wenn eine Querspalte über den Glätscher sich wirft, wird sie immer bei der Gufferlinie aufhören. Wenn dem Spaltenwurfe ein Glätschertisch in die Linie kommt, wird er sich um selben herumwerfen und dann in seiner Richtung wieder fortfahren. Wenn Sand oder Schutt so auf den Glätscher gebracht wird, dass seine Berührung mit der Atmosphäre unterbrochen wird, so wird die bedeckte Glätschermasse bald zu einem Kegel sich auftreiben, der wie die Gufferlinie sich verhält. Organische Körper dagegen werden wir gerade entgegengesetzt sich verhalten und in den Glätscher einsinken sehen. Man könnte fast glauben, durch die Sonne erwärmtes Sand- und Steingetrümmer sollte zum Schmelzen des Glätschers beitragen und folglich sich in denselben einsenken."

Saussure hat über die Entstehung dieses Steinwalles, welcher unter den französischen Namen Moraine bekannter ist, so ausführlich gesprochen, dass man sich allerdings wundern muss, wie Herr *Hugi* nicht auf diese Bemerkungen Rücksicht nahm. Aber diese Arbeit *Saussure's* hat einen Fehler, welcher in den Augen des Herrn *Hugi* ein sehr grosses Gewicht hat; die Ansicht des Genfer Naturforschers ist zu einfach, und auf einem zu natürlichen Wege werden aus bekannten Thatsachen die Behauptungen hergeleitet, als dass sie dem nach Originalität strebenden Solothurner Reisenden richtig erscheinen könnten. Es möge hier genügen, einige der wichtigsten Umstände anzugeben, welche das Verhalten der Steine auf den Glätschern zeigt.

Geht man im Anfange des Sommers über *Schnee-*

flecke auf den Gebirgen, so findet man, dass der Schnee eine rauhe Oberfläche hat; alle kleinen Steine, vom Winde herbeigewehte Blätter u. s. w. liegen in kleinen Gruben, einen oder mehrere Zoll tief unter der allgemeinen Oberfläche des Schnees. Das Eis auf Flüssen und Teichen zeigt in Deutschland ganz etwas Aehnliches. Wenn auf seiner Oberfläche feste Körper liegen, befinden sich diese immer in Vertiefungen, und wenn an heiteren Wintertagen ein kleiner Stein auf das Eis gelegt wird, so liegt dieser nach einigen Stunden in einer muldenförmigen Vertiefung. Wenn Asche oder Sand auf das Eis gestreut wird, so sinkt die Stelle, wo diese Körper liegen, bald etwas ein. Der Grund dieses Vorgangs ist sehr einfach. Indem diese dunkelen und undurchsichtigen Körper stärker von der Sonne erwärmt werden, als das zum Theile durchsichtige Eis oder der helle Schnee, wird dort mehr Wasser gebildet, welches entweder verdunstet, oder, wie beim Schnee, in die Tiefe sinkt. Je trockner die Luft ist, und je weniger das Sonnenlicht in der Atmosphäre geschwächt wird, desto schneller wird diese Wirkung erfolgen. Aus diesem Umstand ergiebt sich auf eine einfache Art die Entstehung der *Glätscherrosen*. Wenn man sich in den höheren Gegenden da befindet, wo noch Schnee liegt, so findet man mehrere Zoll hohe Schneeflecke von grosser Weisse, und auf der Oberfläche häufig auf eine ähnliche Art wellenförmig gelagert, wie es bei einer von oben betrachteten Rose der Fall ist. Häufig beträgt die Grösse dieser Stellen nur mehrere Quadratzoll. Allenthalben habe ich die Erscheinung unter ähnlichen Umständen gesehen, nirgends aber konnte ich sie so verfolgen als auf dem Faulhorne. Steigt man von Grindelwald zu dieser Höhe, so erreicht man kurz vor der Spitze ein kleines mit Moos und lockern Kalksteinfragmenten bedecktes Plateau, welches die Gasse heisst. Auf dem nördlichen Theile dieser Platte erhebt sich der Culm des Faulhornes, eine enge Schlucht zieht sich zwischen diesem und der Gasse auf der östlichen Seite in die Tiefe gegen die Büttenalp; hierin liegt eine Eismasse, welche in ihrem Baue die grösste Aehnlichkeit mit den Glät-

schern hat. Wenige Tage nach meiner Ankunft auf der Höhe fiel Schnee, vielleicht mehr als einen Fuss tief, es folgte heiteres und sehr trockenes Wetter, und mit grosser Schnelligkeit verdunstete der Schnee. Als ich den Glätscher besuchte, sah ich eine Masse solcher Glätscherrosen, die von Tage zu Tag auffallender hervortraten; eine Menge vom Winde herbeigewehten Staubes zeigte, dass dieser Ursache der schnellern Schmelzung war.

Von dem Einflusse, welchen schwarze Erde auf das Schmelzen des unter ihm befindlichen Schnees ausübt, sind die Einwohner des Chamounithales so fest überzeugt, dass sie mit seiner Hülfe den Schnee einige Zeit früher von ihren Aeckern entfernen; sie thaten dieses, als sich *Saussure* im März bei ihnen aufhielt. „Ich bemerkte mitten im Thale grosse Ausdehnungen, wo die Oberfläche des Schnees, gleich einem seidenen Stoffe, streifig geziert schien; und da ich der Ursache dieser Erscheinung nachdachte, so entdeckte ich Weiber, welche in abgemessenen Schritten über den Schnee gingen und regelmässig und mit vollen Händen etwas Schwarzes aussäeten, dessen divergirende und symmetrische Würfe jene streifigten Zeichnungen, deren Ursprung ich untersuchen wollte, hervorbrachten. Ich konnte gar nicht begreifen, welche Art von Samen man also auf einen sechs Fuss tiefen Schnee ausstreuen möchte, als mein Führer, den meine Umwissenheit befremdete, mir sagte, es sey schwarze Erde, die man auf den Schnee verbreite, um das Schmelzen desselben zu befördern und den Zeitpunct, die Felder zu bearbeiten und zu besäen, um 14 Tage oder 3 Wochen zu beschleunigen. Diese sehr einfache und nützliche Erfindung gefiel mir ausserordentlich, und ich sah auch wirklich an einigen, auf diese Weise vor wenig Tagen mit Erde bestreuten, Grundstücken schon sehr merkbare Wirkungen.“ (*Saussure's* Reisen §. 740.)

Sehen wir demnach, dass die Wirkung dunkler Erde auf der Oberfläche des Eises und des Schnees dieselbe ist, so scheint es wenig wahrscheinlich, dass sie auf dem Glätscher völlig unwirksam sey, da der Bau *des Glätschereises* etwa in der Mitte zwischen beiden

steht. So lange diese Thatsache nicht durch andere Beobachter erwiesen wird, ist sie noch zu bezweifeln. Aber das Verhalten der Steine auf der Oberfläche der Glätscher macht diese Unwirksamkeit wenig wahrscheinlich.

Betritt man einen Glätscher in der Höhe von etwa 4000 bis 5000 Fuss, also noch in der Waldregion, so liegen fast alle Steine, gross und klein, in muldenförmigen Löchern, die oft mehrere Fuss tief sind und in der Folge häufig in Löcher verwandelt zu werden scheinen, in die das, durch Schmelzung gebildete, Wasser stürzt. Die Gestalt dieser Löcher hängt von der des Steins und der Himmelsgegend ab. Nehmen wir an, der Stein habe die Gestalt einer Kugel, so ist der Abhang der Vertiefung auf der Nordseite am steilsten, auf der Südseite am wenigsten geneigt, er senkt sich hier sehr langsam. Nehmen wir an, die allgemeine Oberfläche des Eises bilde eine berührende Fläche des obersten Punctes dieser Kugel, so stellt Taf. III. Fig. 1 den verticalen Durchschnitt, Fig. 2 die Gestalt der Vertiefung von oben betrachtet vor; der schraffirte Kreis bezeichnet den Stein. Wenn die Sonne den Glätscher bescheint, so wird der Stein als undurchsichtiger und schlechter Wärmeleiter an seiner Oberfläche stark erwärmt, die ausstrahlende Wärme schmilzt das Eis und so sehen wir die Wirkung vorzugsweise an der Südseite. Ein anderer wichtiger Umstand vergrössert die Wirkung, nämlich die Wärme-Capacität. Setzen wir die des Wassers gleich 1, so ist, nach den Versuchen *Kirwan's*, die des Eises 0,9; nehmen wir die einiger Erden und Steine, so finden wir

Achat	0,195
Asche	0,192
Gelbes Bleioxyd	0,068
Eisenoxyd	0,320
Kalk	0,270
Kupferoxyd	0,227
Steinkohle	0,280.

Wären also auch alle übrigen Umstände dieselben, so würde der Stein am Tage bedeutend stärker erwärmt

werden, als das Eis, also der Stein mehr von letzterm schmelzen, als durch directe Einwirkung der Sonnenstrahlen auf die Oberfläche des Glätschers geschieht.

In der angegebenen Region ist das Verhalten grosser und kleiner Steine im Allgemeinen gleich, und nur darin zeigt sich ein Unterschied, dass die Löcher bei kleinen Steinen meist tiefer sind, als bei grösseren. Steigen wir aber höher aufwärts bis in die Region des ewigen Schnees, dann ändert sich allmälig das Verhalten. Die grösseren Steine liegen in geringen Vertiefungen, späterhin auf der Oberfläche, während kleine Steine noch mehr oder weniger tiefe Löcher einbohren; in einer Höhe von noch nicht ganz 7000 Fuss endlich berühren grosse Steine nicht einmal die Oberfläche des Eises, sie stehen vielmehr auf mehrere Fuss hohen Eissäulen, und bilden die Glätschertische. Die Gestalt dieser Säulen hängt wieder innig mit der Gestalt des Steines und Lage der Himmelsgegenden zusammen. Während die Südseite fast vertical ist, senkt sich die Nordseite allmälig gegen das allgemeine Niveau herab. Stellen wir uns den Stein kugelförmig vor, so giebt Fig. 3. eine Seitenansicht, Fig. 4. die obere Ansicht einer solchen Säule. Da wo der Stein auf der Südseite das Eis berührt, ist dieses oft abgeschmolzen und angefressen, und die Oberfläche hat dann die Gestalt, welche durch die punctirte Linie angegeben ist. Steine von der Grösse eines halben Zolles sind bis zu den höchsten Puncten in runde Löcher eingesunken. Nehmen wir an, der Stein liege anfänglich genau im Niveau des Eises, so wird besonders seine Südseite stark erwärmt, er schmilzt hier das Eis; aber obgleich seine Oberfläche aus der früher erwähnten Ursach eine weit höhere Temperatur hat, als die des Eises, (selbst in dem Falle, wo dieses nicht geschmolzen würde, sondern eine Temperatur erreichen könnte, welche höher wäre, als die des Gefrierpunctes), so dringt die Wärme doch durch einen grossen Stein nicht bis auf seine untere Fläche, diese bleibt daher auf dem Gefrierpuncte, während das umliegende Eis bei jedem Sonnenscheine geschmolzen wird und dadurch *sinkt; auf* der Nordseite des Steines kann die Sonne wegen

der Beschattung diese Schmelzung nur langsam bewirken, daher die allmälige Senkung, während die Südseite leicht abgeschmolzen wird. Aber dennoch geht stets eine langsame Schmelzung in der Säule vor sich, sie wird schwächer, zerbricht, und der Stein wird an einer andern Stelle Ursache der Entstehung einer neuen Säule. Mehrmals sah ich solche zerbrochene Säulen und daneben den Stein am Boden liegen. Sind dagegen die Steine klein, so werden sie leichter bis auf die Basis erwärmt, und schmelzen daher auch an ihrer untern Fläche das Eis weg, wodurch die Entstehung der Löcher möglich wird.

Aus diesem Einflusse, welchen die Grösse der Steine auf diesen Vorgang hat, ergiebt sich von selbst ein anderer Umstand, nämlich das Einsinken organischer Körper in den Glätscher. „Auf allen meinen Glätscherwanderungen“, sagt Herr *Hugi* S. 364 „fand ich sehr oft, ob der Firnlinie, neben Steinmassen, die auf der Oberfläche lagen, durch den Wind emporgetriebene Blätter und Insecten immer tiefer in die Firn- und Glätschermasse einsinken. Die Insecten waren theils noch lebend, theils todt. Wie sie mit ausgespannten Gliedern und Flügeln auf der Masse lagen, sanken sie bis 2 Fuss tief senkrecht ein. Die Oeffnung hatte von oben bis unten die gleiche Form des Insectes, auch mit den zartesten Theilen. Mit gleicher Bestimmtheit der Umrisse sanken die Blätter ein; doch fand ich diese nie mehr als etwa 4 Zoll tief, und dann schon bei jeder Biegung brechbar oder in halben Moder übergegangen, da die todten Insecten mehr weich, aufgetrieben und in Gährung übergegangen schienen, und die lebenden sich scheinbar wohl befanden, doch nicht dahin zu bewegen waren, von der Firnfläche aufzufliegen. Sie breiteten vielmehr, auf die Eisfläche hervorgebracht, wohlbehaglich gleich wieder alle Gliedmassen im Strahle der Sonne über selbe hin. Diese, auch von Anderen beobachtete, Thatsache kann keinen andern, als diesen Sinn haben: der zellige Insectenkörper, wenn er unmittelbar mit dem Eisgebilde in Berührung kommt, entnimmt diesem von seinem Gehalt an Sauerstoff, und be-

wirkt so, durch Einathmen eines wesentlichen Bestandtheiles des Glätschers, dessen Zerfallen in seine Bestandtheile; durch neue Gegensätze werden die alten gehoben und das Eisgebilde in seiner Form gelöst. Was das lebende Insect durch Athmen, durch Lebensthätigkeit, das bebewirkt das todte und das Blatt durch Auflösungthätigkeit: denn der Tod ist eben so gut als das Leben, eine Oxydation, eine heftige Gierde nach Sauerstoff." Es ist begreiflich, dass die kleinen, meistens dunkelfarbigen organischen Körper, wenn sie von den Strahlen der Sonne durch ihre ganze Masse stark erwärmt sind, eben so wie kleine Steine, viel zur Schmelzung des Eises beibeitragen und mithin einsinken müssen; aber nur die Kleinheit ist davon Ursache, weder das *Organische* noch die *Sauerstoffabsorption*, höchstens könnte man die thierische Wärme bei lebenden Insecten als mitwirkend annehmen.

Liegen mehrere grosse Steine neben einander, so vereinigen sich die ihnen zugehörigen Eissäulen und da hier die Schmelzung nicht nur schwieriger, sondern die Festigkeit der ganzen Säule grösser wird, so kann letztere höher werden. Wenn das Gestein, welches den Glätscher umgiebt, leicht trümmert, so werden viele Felsblöcke auf dem Glätscher liegen und es bildet sich die Moraine. Wenn aber auch diese weit höher ist und der Einwirkung der Elemente länger widersteht, als ein Glätschertisch, so ist sie doch nur in ihrer Gesammtheit gewissermassen stationär, die einzelnen Theile sind ebenfalls Veränderungen unterworfen, und hieraus erklärt sich ein Phänomen, welches Herr *Hugi* S. 367 anführt. „Eine interessante Thatsache ist, dass die Glätscher, je mehr sie im Herabsteigen dem Ausgange sich nähern, zugleich auch desto mehr fächerförmig sich ausdehnen. Die grosse Gufferlinie des Unteraarglätschers kommt vom Lauteraarhorn. Anfangs hat sie kaum 20 Fuss Breite. Mit dem Herabsteigen aber nimmt diese so zu, dass sie nach einer Stunde schon 800 Fuss beträgt und endlich am *Ausgange* den ganzen Glätscher einnimmt." Bleiben wir

hier nur bei der Thatsache stehen, dass die Moraine immer breiter wird (da die fächerförmige Ausbreitung des Glätschers selbst zum Theile von der Beschaffenheit und Erweiterung des Thales abhängt, was nirgends so schön zu sehen ist, als am Rhoneglätscher): so ergiebt sich dieses einfach aus dem bisher Gesagten. Es sey *A*, *B*, *C* Fig. 5. der Durchschnitt des Thals und die an der Seite bei *C* befindlichen Felsblöcke mögen in dem Glätscher selbst liegen Wird nun im Laufe der Jahre das Eis geschmolzen, so verhindern diese Blöcke die Einwirkung der Sonne und, während das unbedeckte Eis in der Mitte, so wie das Eis an der Bergwand *D*, verschwindet, bleibt bei *B C D* ein Wall, Fig. 6., welcher bei einer genauern Untersuchung häufig Eissäulen, wie bei den Glätschertischen, zeigt. Aber ganz ungeschmolzen bleibt dieses Eis der Moraine nicht; die Unterlagen einzelner Steine werden schwächer, und wenn auf diese Art ein bei *E* befindlicher Stein locker wird, so rollt er nach *B* und die Moräne erhält mithin eine grössere Breite.

Diese Morainen sind meistens mit den Längendimensionen des Glätschers parallel; die Richtung der Spalten hängt besonders von der Richtung und Windung des Thales ab; häufig stehen sie senkrecht auf den Morainen. Herr *Hugi* behauptet mit Recht, eine solche Spalte gehe nie durch den Glätschertisch; ich habe aller Aufmerksamkeit ungeachtet auch nie eine solche von Schründen durchzogene Säule gesehen. Dass aber die Spalte sich absichtlich um dieselbe herumziehe, wage ich nicht zu behaupten; gewiss ist es vielmehr dass die Spalte, falls sie durch eine Säule ginge, letztere so schwächen würde, dass sie zerbräche.

Herr *Hugi* behauptet ferner: die Spalte gehe nie durch eine Moraine hindurch. Diese Behauptung widerspricht durchaus meinen Erfahrungen. Wenn man von dem Montanvert zu dem Talèfreglätscher hinaufsteigt, so trifft man nach einiger Zeit mehrere parallel laufende Morainen, über welche man steigen muss, um zu der Bergwand auf der rechten Seite dieses Glätschers zu gelangen.

Saussure beschreibt dieselben in §. 630 seiner Reisen, und ihr Verhalten ist jetzt noch fast eben so, als vor 50 Jahren. Eine grosse Menge bedeutender Spalten gehen quer durch diese Morainen, und sie bilden hier die Verlängerung derjenigen, die im Glätscher selbst liegen. Und dieses Durchziehen der Spalten durch die Moräne war nicht etwa blos eine zufällige Folge des schneearmen Winters von 1831 bis 1832 und des trockenen Sommers von 1832, vielmehr hatte schon *Saussure* dasselbe bemerkt. Er sagt nämlich in §. 537: „Ich habe einige Einwohner der Alpen gesehen, welche, da sie den Urprung dieser Steinwälle nicht zu erklären wussten, sagten, das Eis treibe in die Höhe aufwärts und jage alle fremden Körper, die sich in seinem Innern eingeschlossen finden, hinauf an seine Oberfläche, selbst sogar die beweglichen Felsarten und den Sand, welche sich unter demselben befinden. Aber ausser dass eine solche Kraft überhaupt unbegreiflich seyn würde, so zeigt sich noch eine grössere Schwierigkeit dabei, da nämlich das Eis unter diesen Bänken von Trümmern viel erhabener ist, als in dem übrigen Thale, so dass diese Trümmer nur die Erhöhungen der Eisschollen bedecken, welche bisweilen 15 bis 20 Fuss höher sind, als das nackte Eis, das sie von einander sondert. Man müsste also voraussetzen, dass das Eis sich selbst in die Höhe treibt und das eigentlich und ganz allein nur an denen Orten, wo es mit dem grössten Gewichte belastet ist, welches absurd wäre; um so viel mehr, da man einen vollkommenen Zusammenhang zwischen dem bedeckten Eise und dem ganz nackten bemerkt. *Man sieht die nämlichen Spalten, die nämlichen Gegenstände sich von einem zum andern fortsetzen*, so dass man unmöglich behaupten kann, das Eine werde aus dem Grunde hervor gestossen und das Andere gehöre allein zu der Oberfläche." Herr *Hugi* führt S. 363 einen Versuch an, welcher allerdings ein eigentliches Hervortreiben zu beweisen scheint. „Im Jahre 1828 grub ich mehrere Steine 10 bis 12 Fuss tief in die Glätschermasse und deckte sie mit selber zu. Die Glätscherhöhe, die Schichten u. s. w. wurden genau bezeichnet. Das folgende Jahr war alles auf der Flä-

che, ohne dass der Glätscher abgenommen halte." Wer nur einigermassen mit diesen Gebilden bekannt ist, weiss, wie schwierig es ist, einen solchen Versuch anzustellen, da das Fortrücken der Glätscher, Zerberstungen u. s. w. so viel zur Ortsveränderung beitragen, dass die Aussicht auf ein genaues Resultat bei grossen Massen klein ist. Sollte der Versuch wiederholt werden, so würde es am zweckmässigsten seyn, dazu eine kleine Masse zu wählen, wie sich solche häufig in kleinen muldenförmigen Vertiefungen auf den höheren Alpen zeigen, und ich empfehle dazu besonders die kleine Masse auf der Ostseite des Faulhornes, wo sich die Bewegung der Steine nicht blos in horizontaler, sondern auch in verticaler Richtung durch Messungen leichter bestimmen lässt, als dieses in anderen Gegenden oft möglich ist.

Aber gegen das Schmelzen der Glätscher selbst erklärt sich Herr *Hugi* ziemlich bestimmt: „Man sieht im Strahle der Sonne den Glätscher selten so angegriffen, dass Wasser sich zu sammeln vermag." (S. 351.) Als ich an einem schönen Tag im August den grossen Glätscher im Chamounithale vor Aufgang der Sonne bestieg, so sah ich kein fliessendes Wasser auf ihm; kleine Eiskrystalle hatten sich während der Nacht auf den kleinen Wasseransammlungen gebildet. Um 3 Uhr sah ich an eben diesen Stellen ziemlich starke Bäche; einer, welcher längere Zeit geradlinig fortfloss, hatte, nach einer beläufigen Bestimmung, eine Breite von etwa 2 Fuss, eine Tiefe von einen Fuss und eine Geschwindigkeit von 8 Fuss in der Secunde. Es entstand derselbe auf eigentlichem Glätscher. Von solchem Schmelzen kann sich in der That jeder sehr leicht überzeugen, und ohne daher länger dabei zu verweilen, genüge es, nur *Saussure's* Bemerkungen als Beleg mitzutheilen. „An schönen Sommertagen schmilzt das Eis in dem ganzen Umkreise der Glätscher; das durch dieses Schmelzen hervorgebrachte Wasser versammelt sich und bildet auf dem Eise selbst breite und tiefe Rinnen und Klüfte." (§. 537.)

2. *Salz führender Hagel*,

von

Rudolph Brandes.

In meiner Abhandlung über die Meteorwasser B. XLVIII. S. 166 dieses Journals habe ich auch eine Beobachtung über Hagel angeführt, der im Juli 1825 unsere Umgegend traf. Dieser Hagel bestand im Innern aus einem weissen Kerne, der die grösseste Aehnlichkeit mit dichtem Schnee besass; er war weiss und opak, und mit einer dichten, sehr unregelmässig gestalteten, rundlichen, eckigen oder zackigen Eismasse umgeben, und enthielt Spuren von salzsaurem Natron.

Am 13. August des vorigen Jahres wurde ein Theil der Rheingegenden von einem schweren und weitverbreiteten Hagelwetter heimgesucht. Herr Apotheker *Voget* in Heinsberg hatte die Güte, mir darüber folgende Mittheilung zu machen, welche meine eben bezeichneten Beobachtungen bestätigen. — „Die drückende Schwüle des 13. Aug., bei sehr niedrigem Barometerstand und hoher Temperatur, 23,5°R., liess schon ein schweres Gewitter befürchten, welches auch gegen 3 Uhr Nachmittags sich immer mehr zusammenzog. Eine Viertelstunde später erhob sich ein furchtbarer Orkan aus Nordwest, schwarze Wolken verfinsterten die Luft, Blitze und Donner folgten sich während einigen Minuten, als mit einem Male Schlossen und Hagel fielen, dessen die ältesten Bewohner, je erlebt zu haben, sich nicht erinnerten. Dieser Schlossensturm dauerte 9 — 10 Minuten, binnen welcher Zeit auf einer Strecke von 18 — 20 Stunden Länge und 2 — 2½ Stunden Breite alle Feldfrüchte zerstückt, zerschlagen und verdorben wurden. Alle Obstbäume wurden entblättert, Obst und Gemüse in den Gärten zerschmettert. Die Häuser hatten am Abend das Ansehen, als sey die Stadt mit Kartätschen beschossen worden. Die Schwere der Schlossen war verschieden; das grösseste von mir gewogene Stück wog 6 Loth; es sind aber auch Stücke von 10 — 20 Loth Gewicht gefallen. Die Mitte der Schlossen

war bei allen weiss, wie ein Kern von Schneeflocken, umschlossen von Eisschichten. Ein grosses Schlossenkorn liess ich schmelzen, um es auf fremde Beimischungen zu prüfen. Es wurde in der Flüssigkeit durch salpetersaures Silber eine Trübung hervorgebracht und so die Gegenwart salzsaurer Verbindungen erkannt. Dieses Resultat ist gegen *Witting's* frühere Angaben (*Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschl.* IV. 218), der im Hagel und in Schlossen *nie* Spuren von Salzsäure fand. Es stimmt aber ganz mit Ihren Versuchen überein. Ich theile auch die Ansicht völlig, welche sie in ihrem Werk über Meinberg (S. 381) über die fremden Salze im Meteorwasser angegeben haben, dass nämlich einen grossen Antheil daran hat durch Orkane und Stürme fortgerissenes Meerwasser. Das am 13. August hier erlebte Gewitter kam jenseits der Maas aus Holland, in nordwestlicher Richtung über Heinsberg, über Solingen und Lennep u. s. w. sich erstreckend." —

---

3. *Fortgesetzte Beiträge zur nähern Kenntniss der Sternschnuppen-Nacht vom 12. auf den 13. Novbr. 1832,*

mitgetheilt

vom

Dr. J. Nöggerath.

In den Verhandlungen der französischen Akademie der Wissenschaften sind auch einige Beobachtungen über jene Meteor-Nacht und über eine spätere vom 24ten November 1832 vorgekommen, welche hier in der Uebersetzung nach der *Revue encyclopédique par* Carnot et Laroux (Decembre 1832) ihre Stelle finden mögen, da sie meine Mittheilungen im 6. Bd. (1832) S. 328 ff. der vorliegenden Zeitschrift *) wenigstens hinsichtlich der Beobachtungs-Puncte ergänzen, und so immer einen nützlichen Beitrag zur nähern Kenntniss der Erscheinung liefern.

„In der Nacht vom 12ten auf den 13ten November

*) Vgl. auch Bd. VII. S. 134 und den Aufruf zu correspondirenden Sternschnuppen-Beobachtungen im vorigen Hefte S. 225.

war Herr *Potier de Baldivia*, Ingenieur-Hauptmann zu Grenoble, Zeuge von einer, gegen 2 Uhr Morgens, bei vollkommen klarem, etwas feuchtem Wetter Statt gefundenen Erscheinung, welche er als Sternregen (*pluïe d'étoiles*) bezeichnet. Er schätzt die Meteore, welche er in weniger als 25 Minuten zählen konnte, auf wenigstens sechzig. Eine ziemlich grosse Zahl derselben (8—10 in dem genannten Zeitraume) hinterliessen prachtvolle, leuchtende, vollkommen geradlinige, in ihrer Mitte glänzend rothe und nach den Rändern hin violettfarbige Bahnen. Der grössere Theil dieser glänzenden Bahnen war nur augenblicklich sichtbar, aber einige dauerten 3—4 Minuten lang, wurden nach und nach breiter und schwächer, bis zu ihrem gänzlichen Verschwinden. Die Erscheinung dieser Meteore hat bis 5½ Uhr des Morgens gewährt, indem sie sich nach und nach verminderten."

„Auch Herr *Gautier*, Director des Observatoriums zu Genf, schrieb an Herrn *Bouvard*, dass in derselben Nacht vom 12ten auf den 13ten November zu Genf sehr schöne leuchtende Meteore beobachtet worden seyen, worüber er glaubwürdige Nachrichten gesammelt habe *). Auch sahe man in derselben Zeit zu *Toulouse* ähnliche Phänomene."

„Einige Tage später wurde vom Herrn *Boubée* in der letztern Stadt ein anderes brillantes Meteor beobachtet. Am Sonntage den 24sten November um 8½ Uhr Abends erleuchtete ein hellscheinendes Licht plötzlich den nordwestlichen Himmel; es erlosch sogleich, aber es zog einen sprühenden Feuerschweif nach sich, dem eine einzige, glühende Kugel folgte, welche unmerklich zu erlöschen schien, und verschwand, nachdem sie eine ziemlich lange Bahn durchlaufen hatte. Das Meteor bewegte sich von oben nach unten herab, in der Richtung von West-Süd-West nach Ost-Nord-Ost, mit einer Neigung von ungefähr 22° gegen die Verticale. Die Linie, welche sie am Himmel durchlief, schien ganz zwischen *V* und *B* des kleinen

*) *Biblioth. univers.* Octbr. 1832. S. 189—207.

Bären und den kleinen Sternen des Drachenschwanzes zu liegen. Herr *Boubée*, welcher sich auf der Strasse von Montauban befand, vernahm, weder vor, noch nach der Erscheinung des Meteors, eine Detonation, und gewahrte auch kein elektrisches Phänomen. Die Luft war rein und ruhig, aber gegen 2 Uhr Mittags bedeckte sich der Himmel mit Wolken; um 7 Uhr gab es ein kleiner Regen, der den ganzen Tag und mehrere folgende Tage anhielt."

Zu dieser Mittheilung aus der Sitzung der Akademie vom 3ten December kam noch eine fernere über letzteres Meteor in der folgenden Sitzung vom 10ten December. Sie lautet also:

„Ungefähr zu derselben Zeit, wo Herr *Boubée* das in dem Bulletin der vorigen Sitzung beschriebene Meteor zu *Toulouse* wahrnahm, war Herr *Rapet* in Paris Zeuge von einem ähnlichen. Sonntags den 24sten November, wie derselbe durch die *Champs-Elisées* ging, gewahrte er um 8½ Uhr Abends, völlig im Süden, eine merkwürdig glänzende Sternschnuppe. Eine halbe Minute später, drehte er, durch eine auffallende Helle veranlasst, sich wieder um, und sah ungefähr an derselben Stelle einen leuchtenden Schweif, welcher in demselben Augenblick an seinem Ende eine Kugel zeigte, einer Bombe gleichend, in dem Momente, wo sie in der Luft zerplatzt. Diese wahrhafte Explosion, welche jedoch von keinem Knalle begleitet war, löste sich in einen Feuerregen auf, der aber nur einige Grade in seinem Falle durchlief und dann verschwand. Herr *Rapet* bemerkte dazwischen, beinah in der Mitte, einen Streifen, der sich mit grösserer Geschwindigkeit in einer fast verticalen Richtung bewegte, und ebenfalls verschwand, nachdem er ungefähr doppelt so tief herab gefallen war, als der Regen. Der der Explosion vorhergegangene leuchtende Schweif durchschnitt die Atmosphäre in der Richtung von West nach Ost mit wenig Neigung gegen die Erde. Herr *Rapet* schätzte die Höhe, in welcher die Explosion Statt fand, ungefähr zu 25 Grad."

---

4. *Notiz über das Vorkommen des Kupfers im Meteoreisen*,

vom

Herrn Hofrath *Stromeyer* *).

Der Königlichen Societät der Wissenschaften theilte Herr Hofrath *Stromeyer* am 24. Februar eine Notiz *über das Vorkommen des Kupfers im Meteoreisen* mit. Die Auffindung dieses Metalls und des Molybdäns, zugleich in Verbindung mit Kobalt und Nickel, in einer, für Meteoreisen gehaltenen, kürzlich bei Magdeburg gefundenen Eisenmasse, worüber Hr. Hofr. *Stromeyer* bereits im Mai vorigen Jahrs der Königl. Societät eine vorläufige Anzeige gemacht hat (*Götting. gel. Anz.* 1832. S. 761), veranlasste denselben, bevor er die vollständige Untersuchung dieser Eisenmasse bekannt machte, mehrere der unbezweifelt meteorischen Eisenmassen, als der von *Agram*, *Lenarto*, *Elbogen*, *Bitburg*, *Gotha*, *Sibirien*, *Louisiana*, *Brasilien*, *Buenos Ayres* und dem *Cap*, einer neuen und höchst sorgfältigen Analyse zu unterwerfen, und dieselben namentlich auch auf einen etwanigen darin vorkommenden Gehalt jener beiden Metalle zu prüfen, um dadurch mit desto grösserer Bestimmtheit über den Ursprung der Magdeburger Eisenmasse urtheilen zu können. Aus dieser Untersuchung, welche der Hofr. *Stromeyer* nicht verfehlen wird binnen Kurzem der Königl. Societät vorzulegen, ergab sich, dass in keinem der von ihm zergliederten Meteoreisen auch nur eine Spur von Molybdän enthalten sey; dass in allen aber ein geringer Kupfergehalt, etwa 0,1 bis 0,2 Proc., vorkomme, der seiner geringen Menge wegen bisher den Chemikern, die vor ihm sich mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt haben, entgangen ist. Da sich dieses Metall nun in allen den erwähnten Meteoreisenarten ohne Ausnahme findet, und diese merkwürdigen Eisenmassen überhaupt in ihrer Mischung, und namentlich in dem Ver-

*) Aus den *Götting. gel. Anzeigen* 1832. St. 38. (d. 7. März.) S. 369.

hältniss ihrer Bestandtheile, so viel Uebereinstimmendes zeigen: so glaubt der Hofr. *Stromeyer* hieraus auch folgern zu dürfen, dass, ungeachtet der geringen Menge, in welcher das Kupfer im Meteoreisen angetroffen wird, dasselbe doch eben so gut als ein constanter und charakteristischer Bestandtheil des wahren Meteoreisens betrachtet werden müsse, als das in demselben enthaltene Nickel und Kobalt.

Antimon.

1. *Chlorantimon-Antimonoxyd.*

Wird natürliches Schwefelantimon mit weniger concentrirter Salzsäure, als zu dessen Lösung erforderlich ist, so lange gekocht, bis sich nur noch sparsam Schwefelwasserstoffgas entwickelt, die Flüssigkeit dann nach dem Erkalten filtrirt, und das Filtrat unter stetem Umrühren in Wasser gegossen: so entsteht ein weisser, voluminoser Niederschlag, welcher sich nach längerer oder kürzerer Zeit zu einem krystallinischen, schweren Absatze von schön citrongelber Farbe am Boden des Gefässes ansammelt. Dieser Absatz enthält Antimonoxyd, Chlorantimon und Schwefelantimon in abweichenden Verhältnissen, je nach den verschiedenen Umständen, unter welchen der Versuch angestellt wurde.

Kocht man das Schwefelantimon mit mehr Salzsäure, als zu dessen Auflösung nothwendig ist, oder lässt man die vorhergehende Lösung, nachdem sie filtrirt worden, noch eine Zeit lang kochen und verdünnt sie dann mit Wasser: so erhält man einen weissen, lockern Niederschlag, welcher zwar nach längerer Zeit zusammenfällt, krystallinisch

und schwer wird, aber seine Farbe höchstens nur in schmutzig Weiss umändert, und keinen Schwefel enthält.

Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und so lange mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, bis die abfliessende Flüssigkeit Silberlösung nicht mehr trübte, dann wurde er getrocknet.

100 Gr. wurden mit der doppelten Menge reinen kohlensauren Natrons und genugsamem Wasser längere Zeit digerirt, die Flüssigkeit abfiltrirt, der Inhalt des Filters wohl ausgewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten mit Salpetersäure übersättigt, und endlich mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das Chlorsilber wurde gesammelt, getrocknet und geschmolzen. Es betrug 41,8 Gr. = 10,37 Chlor.

Es entspricht demnach die untersuchte Verbindung einer Zusammensetzung aus 1 MG. Chlorantimon und 5 MG. Antimonoxyd = $Sb\,Cl^3 + 5\,\dddot{S}b$.

Uebergiesst man diese Verbindung, sobald kaltes Wasser rein davon abfliesst, mit heissem Wasser: so reagirt das Durchgehende von Neuem sauer; es wird durch Silberlösung getrübt und durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Kocht man die Verbindung anhaltend und zu wiederholten Malen mit reinem Wasser: so bleibt endlich nur Antimonoxyd, dem kaum noch eine Spur Chlorantimon haltigen Antimonoxyds anhängt, zurück.

Diese Zerlegbarkeit des Algarottpulvers durch Wasser ist gewiss Ursache, dass sämmtliche Analysen, denen dasselbe von verschiedenen Chemikern unterworfen worden, auch verschiedene Resultate geliefert haben. *Bucholz* erhielt aus 300 Gr. Algarottpulver 120 Gr. Chlorsilber, was am nächsten mit dem obigen Resultat übereinstimmt. *Phillips* erhielt von 100 Gr. einmal 30 Gr., ein anderes Mal 31,6 Gr. Chlorsilber; diess entspricht aber einer Verbindung von 1 MG. Chlorantimon mit 8 MG. Antimonoxyd. *Grouvelle* fand es aus 7 MG. Antimonoxyd und 1 MG. Chlorantimon zusammengesetzt. *D.*

2. *Chlorantimon-Schwefelantimon.*

L. Gmelin erwähnt zwar in seinem Handbuche B. I. S. 987., dass, wenn Hydrothionsäure durch saures salzsaures Antimonoxyd geleitet wird, ein lebhaft pommeranzengelber Niederschlag entsteht, welcher, auch noch so gut ausgewaschen, stets salzsaures Antimonoxyd zurückhält; indess ist es uns weder bekannt, dass eine solche Verbindung aus Chlorantimon und Schwefelantimon jemals quantitativ untersucht worden wäre, noch dass die Umstände, unter denen sie sich bildet, näher erforscht worden seyen. *H. Rose* (*Analyt. Chemie* II. S. 212) lässt das Chlorantimon aus seiner, mit Weinsteinsäure versetzten, wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoffgas fällen, empfiehlt dabei keine andere Vorsicht als die, den Schwefelwasserstoff im Ueberschuss anzuwenden, und erklärt den Niederschlag für reines Schwefelantimon, dem höchstens etwas Schwefel mechanisch beigemengt seyn könne. Dass aber dem nicht so sey, wird sich aus den nachstehenden Versuchen ergeben, welche im Laboratorio des pharmaceutischen Instituts ursprünglich in der Absicht angestellt wurden, um zu erforschen, in wiefern ein solches Verfahren zur Darstellung eines reinen oxydfreien Kermes angewandt werden könne oder nicht.

Zwei Unzen natürliches Schwefelantimon wurden mit zehn Unzen concentrirter käuflicher Salzsäure so lange gekocht, als noch Schwefelwasserstoffgas sich entwickelte; die erkaltete Lösung wurde filtrirt, in einem hohen Cylinderglase mit 4 Pfund Wasser, worin drei Unzen Weinsteinsäure aufgelöst worden waren, vermischt, dann abermals filtrirt und Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet. Als ungefähr die Hälfte des Antimons ausgefällt war, wurde mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs eingehalten und das Ganze auf ein Filter gegossen. In die durchfiltrirte Flüssigkeit wurde abermals Schwefelwasserstoffgas geleitet, und zwar so lange, bis er stark vorwaltete; der neue Niederschlag wurde ebenfalls gesammelt, und beide mit reinem kalten destillirten Wasser anhaltend gewaschen, bis

das abfliessende Wasser weder Lackmuspapier röthete, noch Silberlösung trübte.

Nach dem Trockenen unterschieden sich beide Niederschläge wenig von einander, der letzte war nur etwas dunkler; sehr waren aber beide in der Farbe von dem, aus einer Brechweinsteinlösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff erhaltenen, Niederschlage verschieden und ähnelten mehr dem Goldschwefel, als dem in letzterer Weise dargestellten Kermes, welcher eine schöne dunkelbraunrothe Farbe besitzt. Successive wurden nun gewogene Mengen von beiden Niederschlägen mit kohlensaurem Natron und reinem Wasser gekocht, das Ganze nach dem Erkalten auf ein Filter gegossen, der Rückstand so lange ausgesüsst, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirte, die vereinigten filtrirten Flüssigkeiten dann mit verdünnter Salpetersäure übersättigt, abermals filtrirt und mit salpetersaurem Silberoxyde gefällt. Das Chorsilber wurde gesammelt, getrocknet, geschmolzen und gewogen.

100 Gr. des ersten Niederschlages lieferten durch eine solche Behandlung 21,25 Chlorsilber = 5,242 Chlor.

100 Gr. des zweiten Niederschlages lieferten 11,125 Chlorsilber = 2,745 Chlor.

Dem zufolge verhielt sich der erste Niederschlag als eine Verbindung von 1 MG. Chlorantimon mit 10 MG. Schwefelantimon = $\text{Sb}\,\text{Cl}^3 + 10\,\overset{'''}{\text{Sb}}$.

Der zweite entsprach einer Verbindung von 1 MG. Chlorantimon mit 20 MG. Schwefelantimon = $\text{Sb}\,\text{Cl}^3 + 20\,\overset{'''}{\text{Sb}}$.

Die Zusammensetzung des zweiten Niederschlags erlitt keine Veränderung, als derselbe abermals in Wasser vertheilt, Schwefelwasserstoffgas eingeleitet wurde, und das Ganze mehrere Tage hindurch in gegenseitiger Berührung stehen blieb. 27,5 Gr. eines solchen Niederschlages lieferten nämlich 3,125 Gr. Chlorsilber. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser erleiden beide Verbindungen eine allmälige Zersetzung; das Filtrat röthet zwar nicht Lackmuspapier, es wird aber durch Silberlösung weiss getrübt und

durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt; doch wollte es nicht gelingen, auf diese Weise alles Chlorantimon zu entfernen. Durch Digestion mit einer verdünnten Lösung irgend eines wasserstoffschwefeligen Schwefelalkalimetalles werden beide Verbindungen sogleich in oxydfreien Kermes von braunrother Farbe verwandelt, wovon sich ein Theil auflöst.

D.

---

3. *Arsenfreies Antimon.*

Im Bande V. S. 20 der Annalen der Pharmacie beschreibt Herr Prof. *Wöhler* folgendes Verfahren zur Darstellung von arsenfreiem Antimonmetall.

„Ein Theil fein gepulvertes regulinisches Antimonmetall wird mit 1¼ Theil Salpeter sehr innig zusammengerieben und alsdann noch ½ Theil gepulvertes trockenes kohlensaures Kali oder Natron zugemischt. Die Masse wird in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Sobald er schwach glüht, fängt sie an ruhig zu verbrennen. Wenn die Verbrennung vollständig geschehen ist, drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel, und giebt noch etwa ½ Stunde lang stärkere Hitze, so dass die Masse zwar nicht in Fluss kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich, in Folge der entwickelten Gase, aufgebläht hat. Alsdann nimmt man sie, noch glühend, also noch weich, vermittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstösst sie zu Pulver und wirft sie in, schon im Voraus zum Kochen gebrachtes Wasser. Sie besteht nun, das überschüssige Alkali abgerechnet, aus antimonsaurem und arsensaurem Alkali. Letzteres kann durch Wasser ausgezogen werden, das antimonsaure Kali aber ist im Wasser unauflöslich.“

„Nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen giesst man, nach starkem Aufrühren, die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatze von den noch nicht völlig aufgeweichten grösseren Körnchen ab, zerdrückt letztere in dem Gefässe selbst mit einem Pistille, und kocht

sie von Neuem mit Wasser aus. Alsdann giesst man die ganze Flüssigkeitsmasse zu der zuerst erhaltenen, lässt das aufgeschlämmte, pulverförmige antimonsaure Kali sich absetzen, und giesst die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgiessen grosser Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Decantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen; man bringt es auf ein Filtrum und trocknet es. Die alkalische Lauge enthält nicht so viel Antimon aufgelöst, dass sich dessen Abscheidung durch Zusatz einer Säure lohnte."

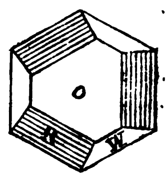
„Das so erhaltene antimonsaure Kali ist vollkommen arsenfrei; es ist ein weisses Pulver. Wenn es gelb ist, so zeigt diess einen Gehalt von antimonsaurem Bleioxyd an; durch Salpetersäure lässt sich das Bleioxyd nur unvollständig ausziehen."

„Um es zu Metall zu reduciren, schmilzt man das antimonsaure Kali, bei mässiger Glühhitze, mit seinem halben Gewichte Weinstein zusammen. Man erhält dadurch einen wohlgeflossenen, wenig glänzenden, etwas geschmeidigen Regulus von Kaliumantimon. Man zerschlägt ihn in kleinere Stücke und wirft sie, um das Kalium zu oxydiren und zu entfernen, in Wasser, worin sie mit grosser Heftigkeit Wasserstoffgas entwickeln."

Vorstehender Process ist im Laboratorium des pharceutischen Instituts mit grosser Sorgfalt wiederholt worden; das Resultat fiel, wie zu erwarten, vollkommen genügend aus, jedoch nur dann, als anderthalb Theile trockenen kohlensauren Kali's anstatt eines halben Theiles genommen wurden. Der erhaltene Regulus verbreitete auf der Kohle vor dem Löthrohre nichts Knoblauchartiges und entwickelte in Wasser geruchloses Wasserstoffgas. Bei Anwendung von nur einem halben Theile kohlensauren Kalis wurde gegen $\frac{1}{4}$ des antimonsauren Kalis vom Wasser aufgelöst; auch gab der aus dem Ungelösten erhaltene Regulus einen Gehalt von Arsen noch deutlich zu erkennen. Wahrscheinlich ist hierbei wohl ein Druckfehler im Spiele. *D.*

4. *Krystalle des Antimonmetalls.*

Im N. Jahrb. für 1832 II. S. 211 hat Herr Prof. *Marx* die bisherigen Irrthümer über das Gefüge des metallischen Antimons berichtigt; Herr Prof. Dr. *Hessel* in Marburg hat neuerdings Gelegenheit gefunden, die Beobachtungen von *Marx* nicht nur zu bestätigen, sondern dieselben auch noch zu erweitern (vgl. *N. Jahrb. für Mineral., Geogn., Geol. u. Petrefactenkunde* 1833 Hft. 1. S. 57). Nach seinen Beobachtungen sind die Horizontal-Durchgänge fast alle so deutlich, wie die deutlichsten Durchgänge am Antimon-Glanz und besitzen eben so lebhaften Metallglanz. Minder deutlich sind die Durchgänge parallel den Flächen der Rhomboëder von 116° 59′, und die entblösten Flächen dieser Art zeigen einen minder starken, mehr seidenartigen, als metallischen Glanz, erscheinen auch, bei genauer Untersuchung, oft zart gestreift, parallel der Kante, in welcher sie sich mit der Horizontalfläche schneiden; indess lassen sie sich noch sehr leicht erhalten, und weit leichter, als die faserig aussehenden und ihnen daher ähnlichen Durchgänge beim Gyps. Andere Durchgänge hat auch *Hessel* nicht wahrnehmen können Ein besonders deutlicher Krystall, eine sechsseitige Tafel von 4½ Linie Durchmesser und ½ Linie Dicke (dessen horizontale Projection die beigedruckte Figur darstellt) kann als das würfelartige Rhomboëder mit abgestumpftem Scheitel und abgestumpften Scheitelkanten beschrieben werden. Die deutlichsten Durchgänge liegen parallel der sechsseitigen Fläche O, die minder deutlichen parallel den gestreiften rectangulären Flächen R.



D. H.

Zur organischen Chemie.

1. *Vorläufige Nachricht von einem neuen Grundstoff in den Producten der trockenen Destillation, dem Picamar,*

von

Dr. *Reichenbach.*

Bei dem Interesse, welches das ärztliche Publicum an dem Kreosot nimmt, und um vor möglichen Misgriffen bei dessen Bereitung alle diejenigen zu bewahren, welche mit den ungemeinen Verwickelungen der empyreumatischen Stoffe weniger vertraut seyn möchten, glaube ich eine vorläufige Anzeige von einem andern neuen Stoffe, mit dessen Studium ich mich im verflossenen Winter beschäftigt habe, nicht länger verschieben zu dürfen, da er in einer solchen Complication mit dem Kreosot steht, dass er leicht zu Irrungen verleiten könnte. Es ist dieses nämlich das vorzugsweise *bittere Princip* im Holzessige, sowie im Rauch und Theere von allen organischen Körpern. In manchen Eigenschaften nähert es sich nämlich dem Kreosot, und zwar, was für das Bereitungsverfahren von nächstem Interesse ist, besonders in seiner Auflöslichkeit in ätzenden Alkalien; in anderen dagegen steht es weit davon ab, und zwar für die empirische Erkenntniss zunächst durch seinen Geschmack, der beim reinen Kreosot, neben seiner brennenden Wirkung, rein süss, bei dem neuen Körper aber im höchstem Grade rein bitter ist. Ich nenne ihn daher auch *Picamar*, von *in pice amarum*, das Bittere im Theer. Das Wesentlichste der Bereitung besteht darin, dass man zu 8 Theilen Aetzkalilauge von 1,15 spec. Gew. 1 Th. Theeröl mischt, welches durch wiederholte bebrochene Destillationen auf ein spec. Gew. von 1,08 bis 1,10 gebracht worden ist. In der Kälte schiessen in ein paar Tagen reichliche Krystalle an,

welche eine Verbindung von Picamar mit Kali sind, während das Kreosot in der Lauge aufgelöst zurück bleibt. Diese Krystalle lassen sich durch jede Säure zersetzen und liefern sogleich das Picamar in unreinem Zustand. Im reinen Zustand ist es ein Oel, farblos, fettig, von sehr schwachem Geruche, destillirbar, auf der Zunge brennend, und äusserst bitter. Sein spec. Gew. liegt nahe bei 1,10; sein Siedpunct bei 270° C.; sein Gefrierpunct noch nicht bei — 20° C. Seine Luftbeständigkeit ist sehr gross, indem ein Tropfen auf einer Glasplatte innerhalb eines Monats an der Luft nicht merklich abgenommen hat. Es löst sich äusserst wenig im Wasser; tausend Theile von diesem sind mit einem Theile von jenem kalt noch nicht vollständig zu vereinigen, machen aber das Wasser schon bitter schmeckend. Es löst sich dagegen in jedem Verhältniss in Alkohol. Weder die wässerige, noch die alkoholische, noch die reine ölige Flüssigkeit afficiren Lackmus und Curcuma, und das Oel ist ganz neutral. Es lässt sich am Docht entzünden und brennt mit Russrauch. Vom Sauerstoffe der Atmosphäre wird es kalt nicht verändert. Im Sieden schwärzt es rothes Bleioxyd. Es verbindet sich mit Chlor, Brom, Iod, Phosphor, Schwefel, Selen. Das Kalium zeigt langsame Blasenentwickelung darin. Schwefelsäure löst es unzersetzt auf, Salpetersäure zersetzt es. Alle Alkalien, selbst wässeriges Ammoniak, krystallisiren augenblicklich damit; der Picamarkalk wird indess schon von der Kohlensäure der Luft, langsam, aber vollständig, zerlegt. Unter den krystallisirten Salzen wird salpetersaures Silber nicht aufgelöst, wie vom Kreosot, sondern reducirt. Aether, Kohlensulphurid, Holzgeist, Steinöl lösen es in jedem Verhältnisse, nicht aber Eupion, dessen Verbindung es widerstrebt; denselben Mangel an Verwandtschaft äussert das Paraffin. Pflanzenalkaloide werden gelöst, Harze ebenfalls, Kaoutschuk nicht, Fette ungern und wenig. Auf dem lebenden Körper habe ich keine andere Reaction, als den Geschmack wahrgenommen; auf die Lippen ist es ohne Wirkung.

Soviel blos zur vorläufigen Nachricht. Eine ausführliche Abhandlung darüber erwartet nur noch einige Vervollständigungen, um zu einer gründlichen Mittheilung über den Gegenstand reif zu werden; ich hoffe bald so weit zu gelangen. Man wird darin genaue Angaben zur Bereitung und Reinigung, sowie Auseinandersetzung aller Nebenumstände und dabei nöthigen Vorsichtsmassregeln, finden, mit beständiger Rücksicht auf die sowohl parallelen, als divergenten Verhältnisse des Kreosots und Picamars.

Blansko, den 10. März 1833.

---

2. *Resultate der neueren Untersuchungen über das Opium und dessen Bestandtheile,*

zusammengestellt nach einigen Abhandlungen von *Couërbe*, *Pelletier* und *Robiquet**),

von

Ad. Duflos.

Die eben genannten Chemiker sind im Verlaufe neuerer, von einander ganz unabhängig unternommener, Untersuchungen über das Opium zu Resultaten gelangt, welche zum Theile, wenn sie sich bestätigen, ebenso neu, als interessant sind. Jeder derselben hat nämlich im Opium einen neuen, bis dahin noch nicht gekannten krystallinischen Bestandtheil entdeckt: *Couërbe* das *Mekonin*, *Pelletier* das *Narceïn* und *Robiquet* das *Codeïn*; letzterer Chemiker hat ausserdem noch die Mekonsäure zuerst mit Bestimmtheit in drei verschiedenen Zuständen kennen gelehrt und analytisch untersucht. Im Nachfolgenden soll eine gedrängte Beschreibung sowohl der Darstellungsweise und der Eigenschaften jener neuen Körper, als auch des Neuen, was *Pelletier* und *Robiquet* über die schon bekannten Bestandtheile des Opiums mitgetheilt haben, gegeben werden. Zuvörderst wollen wir aber eine Ueber-

*) *Ann. de Ch. et de Ph.* T. L. S. 240 u. ff. T. L. S. 337 u. ff. T. LI. S. 225 u. ff.

sicht von *Pelletier's* Analysirmethode des Opiums voran schicken, mittelst welcher es diesem Chemiker gelang, folgende 12 organische Grundstoffe aus dem Opium zu isoliren:

1) *Narkotin*,
2) *Morphin*,
3) *Mekonsäure*,
4) *Mekonin*,
5) *Narceïn*,
6) *braune Säure* mit extractförmiger Materie;
7) *eigenthümliches Harz*,
8) *fettes Oel*,
9) *Kaoutschuk*,
10) *Gummi*,
11) *Bassorin*,
12) *Holzfaser*.

Zerlegung des Opiums.

Ein Kilogr. trockenes Opium von Smyrna wurde durch fünfmalige kalte Maceration mit 2 Kilogr. destillirten Wassers erschöpft; die vereinigten Flüssigkeiten wurden filtrirt und mit grosser Vorsicht zum starren Extract verdampft. Das Gewichtsverhältniss zwischen Opiumextract und Opiumrückstand fällt verschieden aus, je nach den Arten des Opiums; niemals wurde es indess das Verhältniss von 12 : 4 übersteigend gefunden.

Untersuchung des Opiumextracts.

Das Opiumextract ward von Neuem mit destillirtem Wasser behandelt; es löste sich darin mit Zurücklassung einer glänzenden, gleichsam krystallinischen Substanz, welche, gewaschen, getrocknet und dann in Alkohol aufgelöst, in Gestalt von abgeplatteten, perlmutterglänzenden Prismen heraus krystallisirte und sich wie *Narkotin*, ohne Spur von Morphin, verhielt.

Die Lösung, woraus in eben erwähnter Weise das Narkotin zum grössten Theil abgesondert worden war, wurde auf 100° erhitzt und dann Ammoniak eingetröpfelt;

die ersten Tropfen brachten einen Niederschlag hervor, welcher sich sogleich in der übrigen Flüssigkeit wieder auflöste. Es wurde daher ein Ueberschuss von Ammoniak zugefügt, um der Zersetzung allen Morphinsalzes sicher zu seyn, und darauf das Sieden 10 Minuten lang unterhalten, um das überschüssige Alkali möglichst zu verjagen. Während des langsamen Erkaltens fiel das Morphin in krystallinischem Zustande nieder; ein Theil desselben bildete eine Kruste an der Oberfläche der Flüssigkeit, befand sich aber darin in einer Materie von harzartigem Ansehen eingehüllt.

Filtrirt man die Auflösung des Opiumextractes, welche mit einem Ueberschusse von Ammoniak versetzt worden, kochend: so lässt die klar durchgehende Flüssigkeit beim Erkalten eine ziemlich beträchtliche Menge Morphin anschiessen, mehr als man nach der geringen Löslichkeit des Morphins im Wasser vermuthen sollte. Diese Thatsache, bemerkt *Pelletier*, erklärt sich durch eine Beobachtung von *Buisson*, welche durch meine Versuche bestätigt wird, dass nämlich auf dem Siedepuncte das Morphin die Ammoniaksalze zum Theile zersetzt und Doppelsalze bildet, welche sich beim Erkalten, unter dem Einfluss eines Ueberschusses vom Ammoniak ihrerseits wieder zersetzen.

Das durch Krystallisation aus der kochend filtrirten Flüssigkeit erhaltene Morphin ist schon ziemlich rein; das hingegen, welches auf dem Filter bleibt, ist schwarz und mit viel harzähnlicher Materie gemengt. Um es zu reinigen behandelt man es zu wiederholten Malen mit siedendem Alkohol und einem geringen Zusatze von thierischer Kohle, lässt es krystallisiren, und entfernt endlich das demselben noch beigemengte Narkotin durch Digestion mit Aether, oder besser durch Verwandlung in schwefelsaures Salz. Das schwefelsaure Morphin krystallisirt leicht; das Narkotin aber wird entweder gar nicht aufgelöst, wenn man die Säure nicht im Ueberschuss anwendet, oder es bleibt in letzterm Fall in der Mutterlauge zurück.

Die vom Morphin getrennte Extractlösung wurde nun bis auf die Hälfte ihres Volums concentrirt, nach vollstän-

digem Erkalten von dem abermals niedergefallenen Morphin getrennt, dann mit Barytwasser gefällt. Der entstandene Niederschlag, mekonsaurer Baryt, wurde wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt, welcher eine braun färbende Materie entzog, hierauf durch einen geringen Ueberschuss von mit Wasser verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und vorsichtig zur Krystallisation verdampft. Die krystallisirte *Mekonsäure* wird durch Waschen mit ein wenig kaltem Wasser gereinigt und bei gelinder Temperatur getrocknet.

Die Opiumextractlösung, woraus nun in vorgenannter Weise Narkotin, Morphin und Mekonsäure abgesondert worden war, wurde jetzt mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, um den überschüssig zugesetzten Baryt abzuscheiden, darauf durch Erhitzen das überschüssige kohlensaure Ammoniak verjagt, die Flüssigkeit zur Consistenz eines dicken Syrups verdampft, und letzterer an einem kühlen Orte mehrere Tage hindurch sich selbst überlassen. Er erstarrt zu einer breiartigen Masse, worin man Krystalle wahrnimmt. Man lässt diese Masse abtropfen, presst sie stark zwischen Leinwand und behandelt sie dann mit kochendem Alkohol von 40° B., wodurch sie, mit Hinterlassung einer schwarzen kleberigen Masse, aufgelöst wird. Man destillirt die geistigen Flüssigkeiten bis zu einem kleinen Volum ab, und erhält durch Erkalten eine krystallinische Substanz, welche, nach wiederholtem Auflösen in siedendem Wasser und Krystallisiren, glänzend weiss erscheint. Es ist diess diejenige Substanz, welche *Pelletier* mit dem Namen *Narceïn* bezeichnet hat.

Behandelt man nun die Mutterlauge des Narceïns, nebst denen, welche man von der breiartigen Masse hat abtropfen lassen, mit Aether: so färbt sich dieser stark gelb und hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche auf einer fetten Materie aufsitzen. Diese Krystalle sind das von *Couërbe* entdeckte *Mekonin*; durch Auflösen in siedend heissem Wasser, wobei die anhängende fette Substanz und ein wenig Narkotin ungelöst zurückbleiben, und durch ei-

ne zweite Krystallisation kann es weiss und rein erhalten werden. Die Krystalle des Narceïns! enthalten oft auch Mekonin beigemengt; durch Behandlung mit Aether, worin das Mekonin, aber nicht das Narceïn löslich ist, können sie davon befreiet werden.

Es blieb jetzt nur noch die schwarze kleberige Substanz zu untersuchen übrig, welche der kochende Alkohol dem Narceïn und dem Mekonin entzogen hatte. Diese Materie liess beim Auflösen in Wasser einen dem Opiumrückstand ähnlichen Rest zurück. Er wurde, da er wahrscheinlich nur mechanisch, oder durch Mitwirkung anderer Bestandtheile, in das Opiumextract mit übergegangen war, zum Opiumrückstande gefügt. Der aufgelöste Theil der kleberigen Materie schien hauptsächlich eine, gewisse Metallsalze fällende, Säure zu enthalten, eingehüllt in eine braune Substanz, welche sie begleitet und ihr in alle Verbindungen folgt, so dass selbst schwer zu entscheiden, ob es nicht die braune Materie selbst ist, welche die Rolle einer Säure spielt. Wie dem auch sey, diese Materie ist ausserdem noch von Gummi und mehr oder weniger anderen vorgenannten Bestandtheilen des Opiums begleitet. Um sie wenigstens der Reinheit näher zu bringen, wurde sie durch ein Bleisalz gefällt, nach Absonderung einer, in Alkohol unlöslichen, gummigen Materie, der Niederschlag gewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Hierdurch wurde von Neuem eine saure und sehr gefärbte Flüssigkeit erhalten.

Untersuchung des Opiumrückstandes.

Der Opiumrückstand wurde mit warmem, aber nicht bis zum Sieden erhitzten Alkohol von 36° B. erschöpft, die Flüssigkeiten aber erst nach dem Erkalten filtrirt, um das Kaoutschuk zurückzulassen, welches kaum in heissem Alkohol löslich ist und beim Erkalten daraus vollends niederfällt. Die alkoholischen Flüssigkeiten, bis auf drei Viertheile abdestillirt, lieferten beim Erkalten eine beträchtliche Menge *Narkotin.* Die Mutterlauge wurde im Marienbade zur Trockene verdampft; der Rückstand wurde in

kochendem Alkohol von 36° wieder aufgelöst, gab beim Erkalten abermals Narkotin, welcher Process so oft wiederholt ward, als noch beim Erkalten sich Narkotin ausschied. Der Rückstand der Verdampfung, welcher jetzt eine weiche, fette, salbenähnliche, schwärzlich braune Masse darstellte, wurde wiederholt mit kochendem Wasser behandelt. Die ersten Auszüge waren schwärzlich braun gefärbt, die letzten waren farblos. Sie wurden zusammen abgedampft, wobei sich auf der Oberfläche Narkotinkrystalle bildeten, die, in dem Mass, als sie entstanden, mit einer, nach Art einer Schaumkelle mit kleinen Löcher durchbohrten, Silberplatte abgenommen wurden. Der Rückstand der Verdampfung war eine extractive Substanz, welche alle Charaktere und Eigenschaften des gummigen Opiumextractes besass.

Die, in vorstehender Weise von aller extractiven Substanz befreite, salbenartige Materie wurde mit Aether behandelt und dadurch in zwei Theile, einen gelösten und einen ungelösten, geschieden. Das Unaufgelöste war das Opiumharz, welches eine braune, zerreibliche, geschmacklose Masse darstellte. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers bleibt eine *weiche*, *ölige Substanz* zurück, welche in Alkohol und Oelen löslich ist, einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt und noch etwas Narkotin beigemengt enthält, wovon sie durch Digeriren mit Salzsäurehaltigem Wasser, welches das Narkotin auflöst, befreiet werden kann.

Der Theil des Opiumrückstandes, welcher an Alkohol nichts mehr abtrat, wurde mit Aether erschöpft, was eine mehrmalige Behandlung erforderte. Der stark gefärbte Aether hinterliess beim freiwilligen Verdampfen eine braune, sehr elastische Substanz, welche das *Kaoutschuk Robiquet's* ist. Durch Behandlung mit kochendem Alkohol wurde demselben noch eine gewisse Quantität öliger Substanz und ein wenig Narkotin entzogen; es wurde hierdurch constistenter, weniger kleberig und dem wirklichen Kaoutschuk ähnlicher.

Der mit Alkohol und Aether erschöpfte Opiumrück-

stand wurde nun noch mit Steinöl behandelt, an welches er aber nichts abtrat; er wurde daher mit destillirtem Wasser ausgekocht, welches dadurch schaumig und schwach opalescirend wurde, sich durch Alkohol und basisch essigsaures Blei schwach trübte, aber mit Iodtinctur, oder Iodkalium und Chlor, keine Färbung gab, wonach also kein Stärkemehl vorhanden war, vielmehr das Aufgelöste blos Gummi zu seyn schien. Der Rückstand dieser sämmtlichen Behandlung schien dem Ansehen nach aus zwei ganz verschiedenen Materien zu bestehen; die eine, von faseriger Beschaffenheit, war offenbar *Pflanzenfaser* und liess sich mit einer kleinen Pincette entfernen, der andere verhielt sich wie *Bassorin*.

Nachträglich erwähnt *Pelletier* noch den bekannten Umstand, dass das Opium auch ein *flüchtiges Princip* zu enthalten scheine, womit das Wasser bei des Destillation sich anschwängert; er beabsichtigt, dieses destillirte Wasser, worin sich keine Oelspuren wahrnehmen lassen, noch näher zu untersuchen.

(Fortsetzung folgt.)

---

3. *Neuer Stoff in der Sassaparille.**)

Diese Substanz, welche deren Entdecker, Herr Apotheker *Thubeuf* für einfach hält, ist im reinen Zustande weiss und geschmacklos, löslich in Alkohol und Wasser, und ertheilt diesem letztern eine seifenartige Beschaffenheit; sie krystallisirt blumenkohlartig, entflammt, auf glühende Kohlen geworfen, und verbreitet dabei einen Geruch, der sich dem des verbrennenden Benzoëharzes etwas nähert. Obwohl in einiger Beziehung dem, durch *Bussy* entdeckten, *Saponin* analog, ist es in anderen jedoch wesentlich davon verschieden **).

Schon anfangs 1831 legte Herr *Thubeuf* der *Société de Pharmacie* eine kleine Probe dieser Substanz vor; das damals sehr verwickelte Bereitungsverfahren, ist jetzt durch Anwendung von Alkohol mehr vereinfacht. 10 Pfund Sassaparille lieferten hiernach 3 Unzen und 1 Drachme der rohen Substanz, mit deren genauerem Studium Herr *Thubeuf* sich gegenwärtig beschäftigt.

*) *Journ. de Pharm.* 1832. Octbr. S. 734.

**) ebend. Nov. S. 643 von 1833. Jan. S. 1 ff., auch *Ann. de Ch. et de Ph.* Dec. 1832. S. 590 ff.

Zur Lehre vom Lichte.

Ueber Leuchtsteine,

vom

Dr. *Ge. F. Wach,*

Dirigenten der Gewerbeschule zu Bielefeld.

Im *Jahrbuch der Chemie und Physik* 1830 Bd. I. S. 20 ff. theilte ich einen Abschnitt aus einer Arbeit mit, welche so glücklich war, im Jahr 1829 den akademischen Preis der philosophischen Facultät der Universität Halle zu erhalten und der Aufmerksamkeit mehrerer ausgezeichneten Naturforscher werth gefunden zu werden. Schon damals wurde versprochen, dass aus einem zweiten Abschnitte derselben Arbeit, welcher von Leuchtsteinen handelte, ein Auszug des Neuen gegeben werden sollte, welche Bearbeitung indess verzögert wurde durch meine Berufung an hiesige Provincial - Gewerbeschule und durch die Einrichtungen, welche in dieser Hinsicht zu treffen waren.

Die Preisfrage der philosophischen Facultät war: *postulatur, ut quae ad corporum lucem retinendi facultatem augendam aut minuendam faciant, in disquisitionem vocentur, et specimina corporum, eo consilio arte paratorum, proponantur.*

Dass manche metallische Beimischungen einen ungünstigen Einfluss auf die Leuchtkraft der Phosphoren äussern, geht aus *Marggraff's* darüber angestellten Versuchen hervor, indem derselbe Th. 2. S. 119 seiner *chymischen Schriften* (1761) ausdrücklich sagt: „Man reibe die calcinirten Steine zu dem allerzartesten Pulver in einem

gläsernen, oder porphyrnen, oder krystallenen Mörser, niemals aber nach des Herrn *Lemeri* Angabe in einem messingenen, denn dadurch wird die Arbeit niemals gut gerathen." Ebenso wird es allgemein empfohlen, wenn aus gepulvertem Schwerspath und Traganthschleim, nach *Marggraff's* Methode, Leuchtsteine bereitet werden sollen, dieses Steinpulver mit einer Säure zu digeriren, weil der Schwerspath nie ganz frei von Eisen und Mangan in der Natur angetroffen wird.

Ueberhaupt ist es durch die Untersuchungen von *Placidus Heinrich* entschieden, dass kein Metall, im reinen Zustand, also überhaupt kein vollkommener Leiter der Elektricität phosphorescirt, und dass auch die meisten Schwefelmetalle, besonders die von dunkler Farbe, nicht phosphoresciren, wie diess ohnehin von dunkelfarbigen Körpern gilt. Bei dem Schwefelarsenik bemerkte schon *Dessaignes* Phosphorescenz *), und es liess sich daher erwarten, dass die Beimischung eines phosphorescirenden Körpers zu einem andern phosphorescirenden dessen Leuchtkraft nicht aufheben werde Dennoch leuchten die, gewöhnlich mit weissem, oder mit gelbem Lichte glänzenden, *Canton*schen Leuchtsteine nicht mehr mit ihrer gewöhnlichen Farbe, sondern mit blauem Lichte, sobald dem Schwefel, womit die weiss gebrannten Austerschalen geglüht werden, Schwefelarsenik beigemengt wird, wie *Osann* beobachtet hat **). Insofern das Blau zur Nachtseite der Farben gehört, wäre also wirklich das ursprüngliche Licht geschwächt, ohnerachtet die Farbe beiträgt, dass es vom gewöhnlichen Tageslichte leicht unterschieden werden kann. Dieselbe Betrachtung lässt sich auch auf Schwefelantimon anwenden, sowie auf Schwefelzink, Schwefelkadmium und Schwefelzinn; selbst den gelben Schwefelkies, den aber nur die Natur darzustellen vermag, sah *Placidus Heinrich* nach der Insolation über eine Minute leuchten, während das gemeine dunkelfarbige Schwefeleisen nicht phosphorescirt. Man hätte allerdings leicht zu der Annah-

*) *Placidus Heinrich über Phosphorescenz* S. 117.

**) *Kastner's Archiv* Bd. IV. S. 347 u. Bd. V. S. 88.

me verleitet werden können, da *Osann* bei seinen Versuchen vorzugsweise solche Schwefelmetalle wählte, deren Metalle flüchtige sind: dass sich blos der Schwefel derselben mit der Kalkerde der Austerschalen verbunden habe, wodurch das Metall in Freiheit gesetzt und in der angewandten Glühhitze entwichen wäre. Indess der Metallgehalt dieser Phosphoren ist zu leicht durch Versuche nachzuweisen, und ich richtete daher meine Aufmerksamkeit auf die Verhältnisse, in welchen jene Schwefelmetalle den Leuchtsteinen beigemengt werden dürfen. Zu dem Ende zerschnitt ich bis zur Weisse gebrannte Austerschalen in fingerbreite Tafeln, und brachte auf solche einen Tropfen verschiedener Lösungen von Metallen, deren Schwefelmetalle eine lichte Farbe besitzen. Die Täfelchen wurden bezeichnet, mit Schwefel bestreut und in einem verschlossenen Tiegel durchgeglüht.

Versuch 1. *Mit einfachem Chlorzinn.* Ein gelblich weisser Fleck war durch den Tropfen entstanden, welche Stelle nur mässig leuchtete, die aber mit einer glänzenden Lichtzone scharf eingefasst war. Der übrige Theil leuchtete mit mehrfarbigem Lichte.

Versuch 2. *Mit schwefelsaurem Kadmium.* Der Tropfen hatte einen lichtgelben Fleck mit noch hellerer Einfassung erzeugt. Besonders diese Einfassung leuchtete mit einem bläulich weissen, lang anhaltenden Licht, und war von einer goldgelben, bald verlöschenden Lichtzone umgeben.

Versuch 3. *Mit schwefelsaurem Zink.* Der Fleck, welchen die Metalllösung erzeugt hatte, verlor sich nach und nach; derselbe leuchtete obwohl nur schwach, war aber mit einer glänzenden Lichtzone umgeben, von der Farbe des brennenden Zinkes. Der entferntere Theil leuchtete gelb.

Versuch 4. *Mit Chlorantimon.* Ein gelbröthlicher Fleck mit einer lichtern Einfassung umgeben, war durch den Tropfen entstanden. Der Fleck phosphorescirte mit bald verlöchendem dunkelrothen Lichte; die Einfassung

leuchtete mit einem lebhaften blauen Lichte, umgeben mit Gelb, welche beiden Lichtzonen lange strahlten.

Versuch 5. *Mit arsensaurem Ammoniak.* Ein weisser, ins Gelbe neigender, Fleck war durch den Tropfen entstanden. Dieser leuchtete hyacinthroth und war mit einer seegrün phosphorescirenden, glänzenden Lichtzone umgeben, deren Licht länger anhielt als das des übrigen gelbroth leuchtenden Theiles des Phosphors.

Wir sehen schon aus den eben angeführten Versuchen, dass bei diesen hellgefärbten Schwefelmetallen sich die Phosphorescenz vorzugsweise nur am Rande des Tropfens zeigt, woraus schon deutlich genug hervorgeht, dass nur ein Minimum der Beimischung empfohlen werden kann. Hierdurch wurde ich veranlasst, künstlichen Schwefelarsenik in Ammoniak aufzulösen, mit dieser Lösung weiss gebrannte Austerschalen dünn zu bestreichen, nach dem Eintrocknen mit Schwefel zu bestreuen und im verschlossenen Tiegel zu glühen. Hierdurch erhielt ich Phosphore von einer solchen Leuchtkraft, dass deren schön blaues Licht in einem von gemeinem Tageslicht erhellten Zimmer, ohne weitere Vorbereitung des Auges, ganz deutlich wahrgenommen werden konnte. Eine solche Stärke der Leuchtkraft habe ich in allen Abhandlungen, welche über künstliche Phosphore geschrieben sind, nicht angeführt gefunden. Blos *Placidus Heinrich* führt als etwas Ausserordentliches an, dass *Bas. Sewergin* einen sibirischen Flussspath besessen habe, welcher durch Erwärmen bei hellem Tage mit bläulichem und schmaragdgrünem Lichte phosphorescirte. (*Journal für Chemie und Physik* Bd. XXIX. S. 465).

Auch in anderer Beziehung richtete ich meine Aufmerksamkeit auf den Einfluss, welchen *Minima* haben können. Denn es muss Aufmerksamkeit erregen, dass reiner Kalk mit Schwefel geglüht, nach mehrfachen Versuchen, die ich anstellte, ganz unbedeutende Leuchtsteine liefert, während die mit Austerschalen bereiteten so sehr durch Lichtglanz sich auszeichnen. Die Austerschalen

aber enthalten nach *Vauquelin* *) auch einen kleinen Antheil Bittererde. Ich versuchte daher, noch durch andere, auf Minima sich beziehende, Betrachtungen geleitet, wozu uns das Verhältniss der Kalkerde zur Bittererde bei einer andern (vielleicht verwandten) Gattung physikalischer Versuche Veranlassung giebt **), ob nicht vielleicht geringe Mengen Bittererde dem Schwerspath- oder Cölestin-Pulver beigemengt, die Leuchtkraft der daraus zu bereitenden Phosphoren zu erhöhen im Stande seyen. Drei bis vier p. C. reiner Bittererde mischte ich zu dem fein präparirten und mit Salzsäure digerirten Schwerspath- oder Cölestin-Pulver, formte aus dieser Mischung mit dickem Traganthschleim etwa liniendicke Pasten und glühte solche nach dem Trocknen, theils im bedeckten Tiegel, theils zwischen Kohlen. Auf diese Weise erhielt ich Leuchtsteine von ausgezeichneter Stärke, während solche bei Weitem weniger stark und kürzere Zeit leuchteten, wenn dieser Bittererdezusatz wegblieb, ohnerachtet dasselbe Steinpulver und dieselbe Behandlungsweise angewandt wurde. Die im Tiegel geglühten Pasten, welchen etwas Bittererde zugemischt war, leuchteten gleichförmig stark, die Schwerspath-Leuchtsteine feuerroth, die aus Cölestin bereiteten smaragdgrün; dagegen phosphorescirten die im offenen Feuer zwischen Kohlen geglühten an manchen Stellen bedeutend stark, während andere Stellen gleichsam todt gebrannt erschienen. Auffallend ist die Wirkung eines so kleinen Bittererdezusatzes, und diess um so mehr, da reine Bittererde allein durch Behandlung mit Schwefel, nach mannichfaltig abgeänderten Versuchen, gar keine Leuchtsteine liefert.

Ein anderer Bestandtheil der Austerschalen, nämlich der phosphorsaure Kalk, schien mir auch der Beachtung nicht unwerth. Versuche, die ich in dieser Hinsicht mit Mischungen von reinem Kalk, oder geglühtem

*) *Journ. der Chem. u. Phys.* B. V. *S.* 172.

**) Ebend. B. XXXIX. S. 241. Note.

und gepulvertem Fraueneis, Schwefel und geringen Antheilen des erwähnten Kalksalzes anstellte, gaben mir Resultate, worüber ich kein bestimmtes Urtheil auszusprechen wage. Ueberhaupt zeigte mir eine grosse Reihe von Versuchen, dass es bei Darstellung dieser Phosphoren auf eine Fülle von Nebenumständen ankomme, bei welchen es schwer hält, sie so ganz in seine Gewalt zu bekommen. So hat z. B. die Temperatur, bei welcher diese Steine geglüht werden, und die Dauer der Hitze einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Leuchtkraft, und nur durch Uebung kann man dahin gelangen, die zweckmässigste Hitze dabei anzuwenden. Ein mässige Glühhitze von etwa einer halben Stunde reichte gewöhnlich vollkommen hin, gute Phosphoren zu erhalten, während durch eine grössere und anhaltendere Hitze die Leuchtsteine gewissermassen todt gebrannt werden können; denn die Leuchtsteine schimmern alsdann nur mit einem dem Mondlicht ähnlichen Scheine. Auch auf das mechanische Gefüge der Phosphoren kommt viel an, wesswegen es gar nicht gleichgültig ist, ob man die Leuchtsteine in Pulverform oder zusammenhängend anwendet. Die besten Leuchtsteine verlieren bedeutend an Leuchtkraft, wenn sie durch Schütteln oder Reiben in ein Pulver verwandelt werden. Vielleicht mag daher auch das zarte poröse Gefüge der weissgebrannten Austerschalen sehr viel dazu beitragen, dass gerade diese kalkerdigen Concretionen besonders geeignet sind zur Darstellung guter Phosphoren. Denn die Krebssteine, Eierschalen, welche doch, ihrer chemischen Zusammensetzung nach, den Austerschalen so nahe stehen, eignen sich bei Weitem weniger zur Bereitung der Leuchtsteine; wenigstens gelang es mir nie, aus diesen kalkerdigen Körpern Phosphoren von starker Leuchtkraft zu erhalten.

Von chemischer Seite würde noch zu beachten seyn, dass vielleicht das Mengenverhältniss des schwefelsauren Kalkes zum Schwefelnatrium, welche beiden Verbindungen sich erzeugen bei Behandlung der gebrannten Austerschalen mit Schwefel in der Glühhitze, Einfluss habe auf die

Leuchtkraft der Phosphoren, und dass vielleicht dieses Mengenverhältniss ein stöchiometrisches seyn müsse, wenn die Leuchtsteine den grössten Grad von Leuchtkraft besitzen sollen. Um nun mit solchen Producten zu operiren, welche eine stöchiometrische Zusammensetzung haben, stellte ich noch besondere Versuche an mit schwefeligsaurem Baryte, schwefeligsaurem Strontian und schwefeligsaurem Kalke, sowie mit unterschwefeligsaurem Baryt und unterschwefeligsaurem Kalke. Jedes dieser Salze wurde in verschlossenen Gefässen geglüht, wodurch dieselben bekanntlich in constante Mengenverhältnisse von einem schwefelsauren Salz und einem Schwefelmetalle zerfallen. Schon *von Grotthuss* machte aufmerksam, dass die besten Phosphoren nicht reiner Schwefelkalk, sondern auch eine Beimischung einer schwefelsauren Verbindung enthalten*), die er allerdings nicht richtig als eine schwefeligsaure bezeichnet. Indess ist leicht zu verstehen, wie *von Grotthuss* zu dieser irrigen Angabe kam, sobald man bedenkt, dass das Schwefelcalcium der *Canton*'schen Leuchtsteine durch die Einwirkung der Luft zu schwefeligsaurem Kalk oxydirt wird; *von Grotthuss* Angabe gilt also nur für solche Leuchtsteine, welche durch den Einfluss der Luft verändert worden sind.

Auf dem vorhin bezeichneten Wege, nämlich durch Glühen der angeführten schwefeligsauren und unterschwefeligsauren Salze, erhielt ich nun ganz brauchbare Phosphoren, deren Leuchtkraft noch erhöht wurde, wenn dem Salze vor dem Glühen einige Procent Bittererde beigemischt wurden. Besonders zeichneten sich diejenigen Phosphoren durch ihre Leuchtkraft aus, welche durch Glühen des unterschwefeligsauren Kalkes mit einem Zusatze von Bittererde erhalten wurden.

Anstatt eines Bittererdezusatzes, welcher besonders bei den aus Schwerspath oder Cölestin zu bereitenden Phosphoren sehr zu empfehlen ist, kann man sich mit einem

*) *Journ. f. Chem. u. Phys.* Bd. XIV. S. 147.

ebenfalls günstigen Erfolge des Zusatzes einiger schweren Metalloxyde, namentlich des Zinkoxydes, Zinnoxydes, Kadmiumoxyds und Antimonoxydes, bei solchen Leuchsteinen bedienen, die aus weissgebrannten Austerschalen erhalten werden. Folgendes Mengenverhältniss von Austerschalen, Schwefel und Metalloxyd gab nach oft wiederholten Versuchen das günstigste Resultat. 100 Gewichtstheile Schwefelblumen werden innig vermengt mit 10 Gewichtstheilen der angeführten Metalloxyde; 1 Gewichtstheil weiss gebrannter Austerschalen wird mit $\frac{1}{3}$ Gewichtstheil der eben angeführten Mischung gleichförmig bestreut und eine halbe Stunde im bedeckten Tiegel mässig durchgeglüht.

Die Farbe der mit Zinnoxyd bereiteten Leuchtsteine war ein wenig gelblichweiss, die Leuchtkraft stark und lang anhaltend, das Licht weiss.

Die mit etwas Zinkoxyd bereiteten Phosphoren hatten eine weisse Farbe, die Leuchtkraft derselben war ausgezeichnet stark und lang anhaltend, das Licht seegrün und stellenweise bläulich weiss.

Die Farbe der Leuchtsteine, welchen etwas Kadmiumoxyd zugesetzt war, ist gelblich, die Leuchtkraft stark, das Licht hochgelb.

Das beigemischte Antimonoxyd hatte den Phosphoren eine schwache Ocher-Farbe ertheilt; das Licht war schön weiss und stark, aber nur von kurzer Dauer.

Bemerken muss ich noch, dass auch von dem gehörigen Weissbrennen der Austerschalen der gute Erfolg abhängig ist. Es dürfen durchaus keine dunkelfarbigen Stellen (von nicht völlig verbrannter Thierkohle herrührend) zu sehen seyn; ebenso muss auch, vor dem Bestreuen mit der Mischung aus Schwefel und Metalloxyd, die innere Fläche der weiss gebrannten Austerschalen mit einer weichen Bürste von anhängender Asche gesäubert werden. Man hüte sich überhaupt diese innere Fläche zu lädiren; überall, wo solche verletzt worden ist, wird man weniger leuchtende Stellen wahrnehmen. Wie merkwürdig tritt hier die Bedeutsamkeit des Aggregationszustands in Beziehung auf die Leuchtkraft hervor! —

Zur Meteorologie.

Einige Bemerkungen über die Wasserhosen,
vom
Grafen *Xavier de Maistre**).

Der Verfasser ist der Meinung, dass es nicht erlaubt sey, diese Phänomene als Wirkung der Elektricität anzusehen. Man kann zwar die herabsteigenden Tromben auf diese Art erklären, indem stark elektrisirte Wolken vom Meer angezogen werden und bis zu seiner Oberfläche niedersinken; weit schwieriger dagegen wird es nachzuweisen, wie Wolken das Meerwasser erheben können, und durch welche Kraft jene in der Luft erhalten werden, wenn sie das Gewicht einer grossen Wassersäule in den aufsteigenden Tromben tragen. Sodann hat man öfter Wasserhosen beobachtet, welche kein sichtbares Zeichen von Elektricität gaben. Es ist demnach weit natürlicher, anzunehmen, dass die Elektricität durch die Bewegung der Luft, durch welche Tromben erzeugt werden, entwickelt werde. Um zu zeigen, dass Wirbelwinde wohl im Stande seyen, ähnliche Bewegungen des Wassers hervorzubringen, stellte der Verfasser folgende Versuche an.

Erster Versuch.

In ein cylindrisches Glas von 10 Zoll Höhe und 4 Zoll Durchmesser wurde 2 Zoll hoch Wasser und darüber sehr helles Mohnöhl gegossen; hierauf wurde bis unter die Oberfläche des Oels ein kleines Flügelrad getaucht, dessen Axe vertical war und bei welchem jeder von den vier Flügeln eine Höhe von 2 Zoll und eine Breite von $1\frac{1}{2}$ Zoll hatte.

*) Aus der *Biblioth. univ.* Novbr. 1832. S. 226 ff. ausgezogen von *L. F. Kämtz*.

Wurde das Rad gedreht, so dass es etwa zwei Umläufe in der Secunde machte: so fing das Wasser am Boden des Gefässes nach einer Minute eine drehende Bewegung an, erhob sich kegelförmig in der Mitte und bald darauf stieg plötzlich eine dünne Wassersäule aus der Spitze dieses Kegels bis zu den Flügeln dieses Rades (Taf. III. Fig. 7.). Diese kleine im Oele befindliche Wassertrombe hatte etwa 2 Linien im Durchmesser und glich einer biegsamen Glasröhre; das Wasser, welches durch sie bis zum Rade gelangte, wurde nach der Peripherie des Wirbels getrieben und sank dann tropfenweise wieder unter; die Tropfen bewegten sich spiralförmig bis zum Boden des Gefässes, aber ihre Bewegung war so langsam, dass es möglich war, alles Wasser in die Höhe zu ziehen und mit dem Oele zu mischen.

Zweiter Versuch.

Ein anderes Gefäss von 2 Fuss Höhe und 9 Zoll Durchmesser wurde mit Wasser gefüllt und 1 Unze grob pulverisirter Copal hineingeworfen; da dieser nur wenig dichter ist, als Wasser, so bleibt er lange darin schweben und zeigt die geringsten Bewegungen. Wurde der Versuch auf die eben beschriebene Art angestellt, so steigen die feinen Theilchen, welche noch in der Flüssigkeit schwebten, und welche in der Richtung der Axe des Rades lagen, mit Schnelligkeit zwischen die Flügel; diejenigen, welche sich in der Nähe der Peripherie befanden, bewegten sich in Spiralen gegen den Boden des Gefässes. War die Bewegung bis zu der auf dem Boden liegenden Schicht von groben Copaltheilen gelangt, so erhob sich diese, wie im vorigen Versuche das Wasser, und bildete eine Säule von 4 bis 6 Linien Durchmesser, welche bis zu den Flügeln stieg und ganz deutlich eine wirbelnde Bewegung zeigte. Wurden einige Stücke Schellack hineingeworfen, so stiegen diese bis zu den Flügeln, beschrieben dabei eine gedehnte Spirale und wurden sodann von dem Rade gegen die Peripherie geworfen, worauf sie in einer engen Spirale bis zum Boden sanken. Merkwürdig ist es, dass die kleine Centralsäule sich schneller drehte, als das Rad.

Gröbere Copaltheile wurden später in Bewegung gesetzt und stiegen langsamer, indem sie eine weniger gedehnte Spirale beschrieben; sie befanden sich in einiger Entfernung von der Centralsäule, um welche sie sich wie Satelliten drehten.

Wurde statt des Copales gepulverte Smalte genommen, so war die Erscheinung dieselbe. Es kommt bei diesen Versuchen aber weniger auf die Dichtigkeit, als auf die Feinheit der Pulver an. Bei gleicher Geschwindigkeit wurde die Smalte daher leichter gehoben, als grob gestossener Copal. Auch der Durchmesser der Trombe steht im Verhältnisse mit der Feinheit der Theilchen. So bildete Smalte eine sehr regelmässige Trombe von etwa 3 Linien Durchmesser, während in demselben Gefäss und bei demselben Rade der feine Sand eine Trombe von $1\frac{1}{2}$ Z. Durchmesser gab; letztere war inwendig hohl, sie erschien als eine Röhre, welche an den Rändern undurchsichtig, in der Mitte aber durchsichtig war.

Die Ursache dieser verschiedenen Bewegungen ist sehr einfach. Bildet sich nämlich ein Wirbel auf der Oberfläche des Fluidums, so treibt die Centrifugalkraft letzteres gegen die Peripherie und erzeugt eine Depression in der Mitte; dieses Gleichgewicht kann nur an der Axe des Wirbels wieder hergestellt werden, das Fluidum erhebt sich also hier, und da es aufs Neue stets gegen die Peripherie getrieben wird, so entsteht die drehende Bewegung.

Dritter Versuch.

Das Rad wurde auf dem Boden des Gefässes angebracht und vermittelst eines einfachen Mechanismus gedreht (Fig. 8.). So wie das Rad gedreht wurde, bildete sich auf der Oberfläche des Wassers in der Mitte eine Vertiefung in Gestalt eines kleinen Trichters; dauerte die Bewegung einige Zeit, so bewegte sich die Spitze dieses umgekehrten, mit Luft gefüllten, Kegels allmälig nach unten und näherte sich dem Rande; Luftblasen rissen sich von dieser Spitze los und sanken bis zum Boden; hatte endlich die Drehung eine gewisse Geschwindigkeit erlangt, so befand sich eine

regelmässige Luftsäule in der Mitte des Wirbels und sank bis zu den Flügeln; war sie hier getheilt, so stieg sie blasenförmig an den Wänden des Gefässes in die Höhe. Leichte Körper, wie Kork, Papier u. s. w., welche sich auf der Oberfläche des Wassers befanden, wurden mit grosser Drehungsgeschwindigkeit in die Tiefe geführt. Aus diesem Versuche folgen von selbst die Gefahren, denen man sich aussetzt, wenn man mit Kähnen in der Nähe von Wirbeln auf dem Wasser fährt.

Vierter Versuch.

In das Gefäss wurde ein dünner Glasstab in der Richtung der Diagonale gestellt und in seiner Mitte ein gefirnisstes Parallelogramm von Papier befestigt (Fig. 9). War das Gefäss mit Wasser gefüllt, so wurde auf seinem Boden eine Schicht Smalte, auf seine Oberfläche eine Schicht Oel gegossen. Wurde der Stab in der Secunde etwa zweimal herumgedreht, so bildeten sich zwei Tromben, eine aufsteigende von Smalte, und eine sinkende von Oel.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergiebt sich, dass derselbe Mechanismus, d. h. die blose kreisförmige Bewegung eines Fluidums aufsteigende oder sinkende Tromben, oder auch beide zugleich erzeugen kann, je nach der Stelle, an welcher die Trombe entsteht. Es zeigt sich eine auffallende Aehnlichkeit zwischen den Resultaten dieser Versuche und dem Vorgang in der Natur. Aus den Berichten aller Reisenden ergiebt sich, dass die Tromben stets bei grosser Windstille, oder höchstens bei einer schwachen Brise stattfinden; niemals bemerkt man sie bei grossen Stürmen. Der Grund davon ist der, dass der Windstoss, welcher den ursprünglichen Wirbel erzeugt, stets sehr weit von dem Punct entfernt ist, wo die Trombe sich zeigt, wie dieses die oben mitgetheilten Versuche zeigen. Der Wirbel, welcher die aufsteigende Trombe erzeugt, beginnt in der Region der Wolken, und durch die in der Tiefe herrschende Windstille begünstigt, breitet er sich allmälig bis zum Meer aus. Weht an der Oberfläche des letztern ein schneller horizontaler Wind, so

würde dieser den Wirbel zerstören und aufheben. Wenn die aufsteigenden Wasserhosen sich vorwärts bewegen, so muss die obere Schicht der Atmosphäre, in welcher der Wirbel beginnt, sehr nahe dieselbe Geschwindigkeit haben, als der untere Theil, in welchem die Trombe vorhanden ist; ist dieses nicht der Fall, so biegt sich letztere und verschwindet bald. Mehrere Beobachter erwähnen solche zerbrochene Säulen, deren Ursache eine ungleiche Geschwindigkeit des obern und untern Stroms ist.

Man kann sich eine aufsteigende Trombe, als eine grosse Luftsäule vorstellen, die aus 2 Cylindern besteht, deren einer von dem andern eingeschlossen wird. Beide drehen sich nach derselben Richtung; der innere steigt, der äussere von grösserm Durchmesser sinkt. Am untern Ende dieser Säule biegt sich der äussere und bildet nun den innern, wie ein Sack, welchen man am Boden umkehrt; die Geschwindigkeit beider Cylinder verhält sich wie die Geschwindigkeit des ursprünglichen Wirbels und umgekehrt wie ihre Masse.

Wenn der unsichtbare Luftwirbel die Oberfläche des Meers erreicht, so streicht die Luft, welche sich mit Schnelligkeit von der Peripherie nach der Mitte bewegt, an der Oberfläche des Wassers fort, und theilt diesem eine wellenförmige Bewegung mit; es wird hier unruhig, schäumt und vermischt sich mit der Luft, was um so leichter möglich ist, da der Windstoss in schiefer Richtung auf die Oberfläche des Wassers trifft.

Gelangen die aufsteigenden Wasserhosen bis zu den Wolken, so nimmt die Dichtigkeit von diesen schnell zu, sie werden immer dunkler und das Phänomen endigt mit einem Platzregen. Der Grund dieser Erscheinung ist der, dass keine bis zu den Wolken aufsteigende Trombe isolirt seyn kann, vielmehr muss nothwendig über den Wolken zugleich ein herabsinkender Luftstrom vorhanden seyn, welcher alle in der Höhe befindlichen Dämpfe nach der Mitte des ursprünglichen Wirbels führt, wie in Versuch 4. Befinden sich also unter den Wolken aufsteigende Tromben, so sieht der Beobachter nur die Hälfte der Erschei-

nung, indem die andere Hälfte über den Wolken ist. Die beiden Ströme führen also die unteren und oberen Theile der Atmosphäre nach derselben Stelle, und indem diese feuchten und ungleich elektrisirten Luftschichten sich vermischen, entstehen die elektrischen Phänomene, welche man häufig bei den Tromben bemerkt.

Bei den sinkenden Tromben sieht der Beobachter den ganzen Vorgang, weil der Wirbel sich in diesem Falle zwischen Wolken und Meer befindet. Gewöhnlich erhebt sich das Wasser mit Unruhe unter denselben, wenn sie auch noch weit von der Oberfläche des Meeres entfernt sind; zuweilen vereinigen sich beide Tromben und bilden eine einzige; indem der ursprüngliche Wirbel an der Stelle liegt, wo sie zusammentreffen; geschieht dieses nicht, sondern bleiben sie getrennt, so erreichen beide nicht den ursprünglichen Wirbel.

Ein Umstand des zweiten Versuches verdient eine besondere Beachtung; der Sand erzeugte nämlich eine hohle Trombe, in welcher sich Wolken von feinerm Sande zeigten. Mehrere Reisende haben hohle Wasserhosen gesehen; diese waren am Rand undurchsichtig, in der Mitte aber durchsichtig; im Innern sah man öfter rauchartige Massen in die Höhe steigen. Je nachdem die Theilchen, aus denen die Trombe besteht, schwerer und gröber sind, hat diese auch mehr Dicke und mehr eine röhrenförmige Gestalt. So enthielt in dem angeführten Versuch eine Röhre von Sand in ihrem Innern eine zweite Säule von feiner Smalte. Die erwähnten Wasserhosen bestehen demnach wahrscheinlich aus Wassertropfen, welche die Röhre bilden, in denen sich Dämpfe in der Gestalt von Wolken erheben.

Zur organischen Chemie.

1. *Resultate der neueren Untersuchungen über das Opium und dessen Bestandtheile,*

zusammengestellt nach einigen Abhandlungen von *Couërbe, Pelletier* und *Robiquet*,

von

A d. D u f l o s.

(Fortsetzung von S. 276—282.)

Einzelne Bestandtheile des Opiums.

1. *Codeïn.*

In seiner eben mitgetheilten Zerlegung des Opiums erwähnt *Pelletier* diesen von *Robiquet* entdeckten Stoff nicht; wahrscheinlich war ihm die Entdeckung desselben noch unbekannt. *Robiquet* bemerkt darüber Folgendes:

„Ich wurde vor einiger Zeit von der Societät der Pharmacie mit der Prüfung eines Verfahrens beauftragt, welches Herr *William Gregory* zu Edinburgh zur Bereitung des Morphins vorgeschlagen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man Opium in gewöhnlicher Weise in Wasser auflöst, die Lösung bis zur gehörigen Consistenz eindampft, und durch salzsauren Kalk zersetzt. Es fällt mekonsaurer Kalk nieder, und das Morphin bleibt als salzsaures Salz in der Flüssigkeit zurück, man dampft ab, um das Salz krystallisiren zu lassen, wiederholt die Krystallisationen, um es vollkommen weiss zu erhalten, und zersetzt endlich das salzsaure Salz zur Abscheidung des Morphins."

„Das erste Mal, als ich dieses Verfahren wiederholte, wurde ich wenig befriedigt, denn ich erhielt kaum mehr als die gewöhnliche Menge Morphin, während sie doch, nach des Urhebers Angabe, ein gutes Dritttheil mehr be-

tragen soll. Da ich vermuthete, dass diese Verschiedenheit von einem Unterschied in den Eigenschaften des beiderseitig angewandten Opiums abhängen könnte, so schrieb ich an Herrn *Gregory*, um ihn zu bitten, mir einige Pfunde seines Opiums abzulassen; er hatte die Güte, mir eine Probe davon zu übersenden, und bemerkte zugleich, dass er sein salzsaures Salz nicht zersetze, da dieses Salz in Schottland mit grösstem Vortheil allen anderen Opiumzubereitungen substituirt worden sey. Ich stellte demnach einen neuen Versuch an, indem ich diese Probe in zwei gleiche Theile theilte, um aus dem einen, nach *Gregory's* Methode, salzsaures Morphin zu erhalten, aus dem andern aber das Morphin unmittelbar auszuziehen."

„Ich erkannte bald, dass das Opium von *Gregory* besser war, als das gewöhnlich im Handel vorkommende; allein die Menge Morphin, welche ich in dem einen Versuch erhielt, war bei Weitem der Quantität salzsauren Salzes, welche der andere Versuch lieferte, nicht entsprechend, obgleich dieses vollkommen weisse Salz kein Krystallwasser zurückhielt. Ich argwöhnte daher, das salzsaure Salz *Gregory's* möchte etwas Fremdartiges enthalten; ich stellte mehrere Prüfungen damit an, konnte aber nichts der Art darin entdecken. Anfangs glaubte ich, es möchte eine Doppelverbindung mit Kalk seyn; allein durch Calcination liess sich nicht die geringste Spur von organischer Materie dairn auffinden. Ein letzter Versuch schien mir geeignet, einige Gewissheit in dieser Beziehung zu erlangen."

„Ich zersetzte, genau unter denselben Umständen, gleiche Gewichtstheile von *Gregory's* Salz und von auf directen Wege bereitetem, sehr reinem salzsauren Morphin durch Ammoniak. Der Versuch wurde mit 5 Gr. von jedem angestellt. Das *Gregory*'sche Salz lieferte 4,1 Gr. Morphin, dass andere 4,55 Gr.

Ueberrascht von diesem Unterschiede, wovon ich keine Ursach auffinden konnte, beschloss ich den Versuch im Grossen zu wiederholen, da der vorige nur mit einer *kleinen* Quantität angestellt worden war. 100 Pf. Opium

wurden daher in meiner Fabrik auf ein Mal in Arbeit genommen und Herrn *Berthemot* die Aufsicht darüber anvertraut. Sie ward mit aller möglichen Sorgfalt geleitet und von einem vollständigen Erfolge gekrönt."

„Diess geschah zu derselben Zeit, wo *Pelletier* und *Couërbe* ihre interessanten Entdeckungen des Narceïns und des Mekonins publicirt hatten, was ein Beweggrund mehr war, unsere Aufmerksamkeit anzuregen und auf die Aufsuchung jener neuen Stoffe zu lenken, deren Auffindung mir noch nicht geglückt war. Die Gelegenheit war günstig, denn da das *Gregory*'sche Verfahren ausserordentlich einfach ist, durfte man mit Grund erwarten, dass sich alle Producte unverändert erhalten lassen würden, und ich hatte die grössten Hoffnungen auf unsere nächsten Resultate gegründet. Indess die Operation nahte ihrem Ende, ohne dass uns irgend etwas Besonderes aufgestossen wäre. Endlich blieb uns nur noch übrig, das salzsaure Salz zu zersetzen, um die Ursache des ursprünglich beobachteten Unterschieds aufzusuchen. Ich liess blos mit einem Kilogrm. operiren, und das Gewicht des erhaltenen Morphins war auch auch diessmal kleiner, als dem Verhältnisse des angewandten salzsauren Salzes entsprach. Die Mutterlauge nebst den Waschwassern wurden verdampft; nach gehöriger Concentration wurde eine Krystallmasse erhalten, welche nach dem Auspressen Kennzeichen einer dreifachen Verbindung aus Salzsäure, Ammoniak und einer organischen Materie darbot.

„Auf einem Platinbleche verbrannt, hinterliessen diese Krystalle keinen Rückstand; Ammoniak verursachte in ihrer Auflösung keinen Niederschlag. Wurden aber diese Krystalle mit einer etwas verdünnten Auflösung von kaustischem Kali zerrieben, so entwickelte sich ein starker Geruch nach Ammoniak, und man sah auf den Boden des Gefässes eine durchscheinende und klebrige Masse in geringer Menge sich ansammeln, welche eine fettige Substanz zu seyn schien. Endlich glaubte ich das Mekonin gefunden zu haben; allein bei Fortsetzung der Untersuchung erkannte ich bald,

dass es ein ganz verschiedener Körper war. In der That, das klebrige Kügelchen, welches sich am Boden der Schale angesammelt hatte, verlor nach und nach seine Durchsichtigkeit, ward undurchsichtig, nahm hierbei an Volum zu und erlangte eine solche Consistenz, dass ich es nach Trennung von der überstehenden Flüssigkeit und nach Waschen mit einer kleinen Menge Wassers zu Pulver reiben konnte. Ein Theil dieser Substanz, welche sich also in ein Hydrat verwandelt zu haben schien, wurde mit kochendem Wasser behandelt; er löste sich zum Theil auf und theilte dem Wasser eine deutliche Alkalinität mit. Es war sonach kein Mekonin, wenigstens so viel aus diesem Versuche geschlossen werden konnte; um indess in dieser Beziehung eine grössere Gewissheit zu erlangen, suchte ich dieses Product im Zustande grösster Reinheit zu erhalten, und meine erste Sorge war, die bereits erwähnte Krystallmasse einer neuen Krystallisation zu unterwerfen. Ich erhielt diessmal vollkommen weisse, seidenartige und warzenförmige Büschel, welche nun kein Ammoniak mehr enthielten. Die Mutterlauge wurde mittelst Josephpapiers entfernt und eine gewisse Menge dieser Krystalle mit einer Lösung von Aetzkali behandelt. Es traten die bereits erwähnten Erscheinungen von Neuem ein, und ich sammelte alles pulverige Hydrat, welches sich am Boden der Schale abgesetzt hatte, wusch es aus, indem ich es von Zeit zu Zeit mit kleinen Mengen kalten Wassers benetzte, trocknete es dann, und behandelte es endlich mit kochendem Aether, welchen mir ein vorläufiger Versuch als dessen bestes Lösungmittel kennen gelehrt hatte. Blos ein Theil dieses Pulvers löste sich auf, der andere blieb ungelöst. Die Lösung, welche die blaue Farbe gerötheten Lackmuspapiers wieder herstellte, wurde dem freiwilligen Verdunsten überlassen; bald bildeten sich an den oberen Wänden des Gefässes und in ziemlich grosser Entfernung vom Niveau der Flüssigkeit kleine, harte, durchsichtige, strahlige Platten, welche zu eben soviel Krystallisationsmittelpuncten wurden, die durch aufsteigende Streifen Zuwachs erhielten. Diese Krystallisation war sehr beschränkt, und die Ab-

dampfung schien nicht weiter fortzuschreiten; der flüssige Rückstand hatte fast Syrupsconsistenz erlangt. Da ich vermuthete, dass wahrcheinlich die Gegenwart von Wasser zur Bildung der Krystalle nothwendig sey, so fügte ich solches hinzu; alsbald sah ich eine Menge kleiner, sehr weisser Nadeln niederfallen, deren Anzahl so zunahm, dass die Masse fast ganz erstarrte; ich setzte noch etwas Wasser zu und brachte das Ganze auf ein Filter. Die getrockneten Krystalle boten folgende Charaktere dar."

„Auf einem Platinblech erwärmt, verbrennen sie mit Flamme und hinterlassen keinen Rückstand. In einer gebogenen Röhre erhitzt, kommen sie erst bei ungefähr 150° in Fluss; lässt man unmittelbar nach dem Schmelzen erkalten, so bildet das Ganze nur eine Krystallmasse; fährt man aber mit dem Erwämen fort, so kriecht die ölartige Flüssigkeit an den Wänden hinauf, scheint die Wärme zu fliehen, verflüchtigt sich aber nicht. In Wasser vertheilt, zeigen sie, selbst in der Kälte, eine sehr merkliche Alkalinität."

1000	Theile	Wasser	von	15°	lösen	12,6	Theile	auf
1000	—	—	—	43°	—	30	—	
1000	—	—	—	100°	—	58,8	—	

„Fügt man zu kochendem Wasser davon mehr hinzu, als jenes aufzulösen vermag, so schmilzt der Ueberschuss und bildet, wie das Mekonin, eine ölähnliche Schicht am Boden des Gefässes; die wässerige Lösung liefert, durch sehr vorsichtiges Erkalten, durchsichtige und vollkommen begränzte Krystalle".

„Diese Substanz, welcher ich den Namen *Codeïn* gegeben habe, ist unlöslich in alkalischen Laugen und verbindet sich mit den Säuren zu wirklichen Salzen, unter denen besonders das salpetersaure mit der grössten Leichtigkeit krystallisirt."

„1 Gr. wasserleere Salzsäure sättigt 7,837 Codeïn."

„Dasselbe Gewicht Säure sättigt 7,88 Morphin. Man sieht hieraus, dass die Sättigungscapacitäten dieser beiden Substanzen einander ungemein nahe stehen."

Gallustinctur bewirkt in den Auflösungen des Codeïns einen reichlichen Niederschlag, wodurch es sich wesentlich vom Morphin unterscheidet, wovon es übrigens noch in vielen anderen Eigenschaften abweicht. So wird es durch Salpetersäure nicht geröthet, durch Eisenoxydsalze nicht gebläut u. s. w.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

Berechnung nach Procenten.		Berechnung nach MG.
Kohlenstoff	71,339	0,93330
Stickstoff	5,853	0,06047
Wasserstoff	7,585	1,21550
Sauerstoff	15,723	0,15720

Diess giebt, wenn man, wie *Liebig*, von 2 MG. Stickstoff ausgeht, folgende Verhältnisse:

Kohlenstoff	30,86	MG.
Stickstoff	2,00	—
Wasserstoff	40,20	—
Sauerstoff	5,19	—

oder in runden Zahlen = $C^{31}\ N^2\ H^{40}\ O^5$.

Berechnet man nun hiernach das MG. des Codeïns, so erhält man 3296,206; leitet man aber dasselbe von der Sättigungscapacität gegen trockenes salzsaures Gas ab, so ergiebt sich 3250,93 *).

Man findet durch den Versuch, dass 100 Codeïn 6,5 Wasser enthalten, woraus folgende Proportion folgt:

$$93,5 : 6,5 = 3296,2 : 229,10$$

Dividirt man diese Zahl durch das MG. des Wassers =112,48: so erhält man 2,03; woraus man folgern kann, dass dass Codeïnhydrat 1 MG. Codeïn und 2 MG. Wasser enthält.

---

2. *Mekonin.*

Diese Substanz findet sich, nach *Couërbe*, in den wässerigen Lösungen des Opiums, woraus mittelst Aetzammoniaks das Morphin gefällt worden ist. Der Morphinniederschlag wird so lange gewaschen, bis das Waschwasser farblos abfliesst; dann werden die Waschwasser

*) Bei richtiger Berechnung ergeben sich anstatt 3296,206 und 3250,95 respective 3296,175 und 3566,846. *D.*

mit der ammoniakalischen Flüssigkeit vereinigt, das Ganze wird gelinde bis zur Syrupsconsistenz verdampft, und an einem kühlen Orte 2 bis 3 Wochen lang sich selbst überlassen. Während dieser langen Ruhe bildet sich ein Haufen körniger Krystalle, dessen Oberfläche mit einer oft ziemlich dicken Kruste schöner Krystalle bedeckt ist; man giesst die Flüssigkeit ab, bringt die Krystalle auf ein Tuch, lässt abtropfen, presst aus und trocknet sie endlich bei gelinder Wärme.

Die so erhaltene Krystallmasse ist braun und enthält ausser Mekonin noch mekonsaure Salze und einige andere Bestandtheile des Opiums beigemengt. Um das Mekonin auszuziehen, behandelt man sie zu wiederholten Malen mit kochendem Alkohol von 36° B., giesst die alkoholigen Lösungen zusammen und destillirt sie bis auf ungefähr ein Dritttheil ab; man giesst die concentrirte Flüssigkeit in ein schickliches Gefäss, lässt krystallisiren, presst die erhaltenen Krystalle aus und dampft die Mutterlauge von Neuem ab. Sämmtliche Krystalle werden nun in kochendem Wasser gelöst, etwas thierischer Kohle zu der Lösung gesetzt, dann das Ganze durch Fliesspapier filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, verdampft von Neuem, und erhält abermals Krystalle, welche man mit den ersteren vereinigt und auf einem Tuch abtropfen lässt.

Die Krystalle, welche man nach diesen letzteren Behandlungen erhält, sind nicht gleichartig; sie enthalten oft, und fast immer, mekonsaure Salze beigemengt; zuweilen enthalten sie überdiess auch noch Narceïn. „Ich habe bemerkt," äussert *Couërbe*, „dass, wenn viel mekonsaure Salze in dieser Masse vorhanden waren, sich äusserst wenig Mekonin darin vorfand, so dass letzteres in diesem Falle dem Beobachter sehr oft bis zu dem Grad entging, dass man vermuthen könnte, das Mekonin werde erst auf Kosten der Mekonsäure gebildet." Doch ist, nach dem was von der Mekonsäure bekannt ist, eine solche Metamorphose nicht wohl wahrscheinlich. In allen Fällen müssen jene Krystalle noch weiter gereinigt werden; man

behandelt sie zu diesem Behufe mit kochendem Aether, filtrirt und überlässt die Lösung dem freiwilligen Verdunsten; der Aether löst nur das Mekonin auf, und lässt es beim Erkalten und Verdunsten wieder fallen. Es ist nicht nothwendig, das vollständige Verschwinden des Aethers abzuwarten, bevor man die Krystalle sammelt, denn das Mekonin bietet die ziemlich merkwürdige Erscheinung dar, dass es, sowie es aus seinem Lösungsmittel, von welcher Art dieses auch sey, heraus zu krystallisiren anfängt, fast vollständig niederfällt, so dass nur wenig in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Der Morphinniederschlag, welchen man durch Fällung der Opiumlösung mittelst Aetzammoniaks erhält, enthält sehr oft Mekonin beigemengt, wenn derselbe nicht anhaltend ausgewaschen worden ist. Das Mekonin bleibt in diesem Falle bei dem Morphin und folgt demselben bei allen Operationen, welchen man es unterwirft. Man scheidet beide Producte am besten dadurch, dass man das rohe Morphin mit kochendem Alkohol von 36° B. erschöpft, die geistigen Flüssigkeiten bis auf die Hälfte abdestillirt, dann erkalten lässt; das Morphin krystallisirt heraus, das Mekonin bleibt in der Mutterlauge. Man concentrirt letztere noch weiter, lässt krystallisiren, behandelt die Krystalle mit Aether, welcher das Mekonin und Narkotin auflöst, das beigemengte Morphin aber zurücklässt, überlässt die ätherische Lösung dem freiwilligen Verdunsten, und kocht endlich die abermals erhaltenen Krystalle mit Wasser aus; hierdurch wird das Mekonin aufgelöst und das Narkotin bleibt zurück.

Das Mekonin ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, vollkommen weiss, geruchlos, anfangs ohne Geschmack, dann aber, in dem Mass, als es im Mund erweicht, sehr merklich scharf. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und krystallisirt sehr gut aus dem einen, wie aus dem andern Lösungsmittel. Die Form seiner Krystalle ist ein 6seitiges Prisma, dessen zwei breitere und parallele Seiten zweiflächig zugespitzt sind.

Einer Temperatur von 90° C. ausgesetzt, kommt das

Mekonin in Fluss und ist bei 90,5° vollkommen geschmolzen; in diesem Zustande stellt es ein farbloses, vollkommen klares Liquidum dar. Es bleibt flüssig bis zu einer Temperatur von 75°. Bei 155° verwandelt es sich in Dampf und kann nach Art einer Flüssigkeit überdestillirt werden, ohne irgend eine seiner ursprünglichen Eigenschaften einzubüssen; beim Erkalten gesteht es zu einer weissen Masse, welche reinem Fett ähnlich ist.

Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Mekonin auf, viel mehr aber in der Wärme. Es erfordert 265,75 Theile kalten und nur 18,55 Theile siedenden Wassers zur Auflösung bei einem Drucke von 0,76. Die Auflösung in siedendem Wasser ist von einer bemerkenswerthen Erscheinung begleitet; in dem Masse nämlich, als sich das Wasser erwärmt, werden die Krystalle opalisirend, verlieren ihre Form, erlangen eine weiche Consistenz und schwimmen in Gestalt von Flocken auf der Oberfläche der Flüssigkeit; demnächst, in demselben Mass als die Temperatur steigt, erlangt das Mekonin das Ansehen von farblosen Oeltropfen, welche den Bewegungen des Wassers folgen und sich endlich lösen.

Alkohol und Aether lösen das Mekonin in viel grösserer Menge auf, als Wasser, ebenso auch die ätherischen Oele. „Dieses letztere Lösungsmittel," bemerkt Herr *Couërbe*, „liess mich in dem Mekonin die Substanz erkennen, welche Herr *Dublanc* bereits vor mir untersucht hatte."

Bei der Analyse hat das Mekonin geliefert:

		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	60,247	9 MG.	60,234
Wasserstoff	4,756	9 -	4,742
Sauerstoff	34,997	4 -	35,023

Essigsaures Bleioxyd in eine wässerige Mekoninlösung gegossen, erzeugt darin keinen Niederschlag; dagegen wird es vom basisch essigsauren Bleioxyde gefällt, welches damit eine Art Verbindung eingeht, die vielleicht zur Bestimmung seiner Sättigungscapacität wird führen können.

Die Alkalien bieten damit keine besonders merkwürdige Erscheinungen dar; von den meisten wird es gelöst, ohne damit eigenthümliche Verbindungen einzugehen zu scheinen; in dieser Weise verhalten sich Kali und Natron. Ammoniak löst das Mekonin weder in der Kälte, noch in der Wärme auf; kohlensaures Ammoniak fällt es aus seiner Auflösung in kaustischen Alkalien wieder.

Die Säuren verhalten sich gegen das Mekonin verschieden; mehrere lösen es ohne Veränderung auf, so z. B. Salzsäure und Essigsäure u. a. m. Andere verändern es und bringen Erscheinungen hervor, welche bemerkenswerth sind.

Wirkung der Schwefelsäure.

Schwefelsäure, welche mit einem Viertheil oder der Hälfte seines Gewichtes Wasser verdünnt ist, löst das Mekonin in der Kälte auf; die Auflösung ist klar und farblos, wird aber dunkelgrün, wie Chlorophyll, wenn man sie bei sehr gelinder Wärme concentrirt. Das Mekonin ist in diesem Zustande vollkommen zersetzt, die Masse ist aber nicht verkohlt. Wird Alkohol in dieses grüne schwefelsaure Mekonin gegossen, so geht die Farbe der Flüssigkeit in hellrosenroth über; verjagt man den Alkohol, so erscheint die grüne Farbe wieder. Fügt man statt Alkohol Wasser zu dem grünen schwefelsauren Mekonin hinzu, so fällt eine braune flockige Materie nieder, und man erhält ein Liquidum von zwar nicht dunkeler, aber sehr reiner rosenrother Farbe. In gelinder Wärme verdampft, wird diese Flüssigkeit von Neuem grün, lässt beim Zusatze von Wasser abermals eine braune Substanz fallen und erscheint wieder rosenroth, und man kann auf diese Weise so lange, als noch organische Substanz in der Flüssigkeit übrig ist, durch abwechselndes Concentriren und Wiederverdünnen mit Wasser, diese Farbe nach Belieben erneuen. Die braune Substanz, welche man von der rothen Flüssigkeit durchs Filter trennt, ist derselbe Körper, welcher die Mischung bald rosenroth, bald grün färbt, je nachdem Wasser an- oder abwesend ist.

Wirkung der Salpetersäure.

Concentrirte Salpetersäure löst bei gewöhnlicher Temperatur das Mekonin mit hochgelber Farbe auf; in diesem Zustande hat die organische Substanz eine Modification erlitten, deren Kenntniss eben nicht von grosser Wichtigkeit erscheint. Erwärmt man die salpetersaure Lösung gelinde, so entweicht die Säure ohne anscheinende Spuren von Salpetergas, und es bildet sich um die Schale herum ein Kranz von gelblichen Krystallen. Man kann es bis zur Trockene verdampfen, ohne zu fürchten, dass der neue Körper eine Veränderung erleide. Gegen das Ende der Verdampfung, wenn alle Säure vollständig verschwunden ist, bleibt die Masse, durch Wirkung der Wärme geschmolzen, zurück und erstarrt beim Erkalten zu kleinen gelblichen Krystallen. Diese Substanz besitzt eigenthümliche Eigenschaften, durch welche sie sich als ein neuer Körper charakterisirt. Sie enthält noch ein wenig Salpetersäure, welche man, ohne die organische Substanz zu verändern, nicht wohl verjagen könnte. Um letztere daher vollkommen rein zu erhalten, löst man die gelblichen Krystalle in kochendem destillirten Wasser, lässt erkalten, löst die abgeschiedenen Krystalle in kochendem Alkohol und lässt krystallisiren. Die Substanz ist nun vollkommen rein.

In diesem Zustande der Reinheit ist die Substanz ganz schwach gelblich gefärbt und erscheint in Form von langen, dünnen, vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis, welche kein gebundenes Wasser enthalten.

Einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt, schmilzt diese neue Substanz und verflüchtigt sich bei 190° zum grossem Theil; ein anderer Theil trocknet bei dieser Temperatur ein und wird bei höherer Erwärmung zerlegt, unter Entwickelung eines Geruches nach bitteren Mandeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbrennt sie und verbreitet einen Geruch nach Weissdorn.

Wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, so ist die neue Substanz in Wasser und Alkohol löslich, und letzteres Lösungsmittel ist auch besonders geeignet, um lange und sehr schöne prismatische Krystalle zu erhal-

ten. Aether löst die Substanz ebenfalls auf, und zwar, was bemerkenswerth ist, zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit, was bei Anwendung von Wasser oder Alkohol nicht stattfindet; interessanter ist aber hierbei noch der Umstand, dass eine Auflösung der Substanz in Alkohol durch den Zusatz einiger Tropfen Aether augenblicklich gebleicht wird. Die gelbe Farbe scheint also ziemlich vorübergehend und unabhängig von der Hauptsubstanz zu seyn.

Concentrirte Säuren zerstören diesen Körper nicht; sie lösen ihn bei gelinder Erwärmung auf und lassen ihn unverändert heraus krystallisiren. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so erscheint sie farblos wie die ätherische, und es scheiden sich daraus lange Prismen von blendend weisser Farbe aus.

Kali, Natron, Ammoniak, überhaupt alle Alkalien lösen den neuen Körper äusserst leicht auf, und rufen die bereits erwähnte gelbe Farbe in einem so hohen Grade hervor, dass sie fast roth erscheint. Der Zusatz einer Säure zu der alkalischen Lösung fällt die Substanz mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder heraus.

Diese sämmtlichen Eigenschaften stellen den in Rede stehenden Körper den Säuren sehr nahe, um so mehr als er gegen vegetabilische Tincturen wie eine Säure reagirt; in der That werden Lackmus- und Veilchenpapier dadurch, wie durch eine schwache Säure, geröthet.

Eisen- und Kupfersalze werden davon gefällt, die ersteren röthlich gelb, die letzteren schwach grün; Mangan-, Kalk-, Quecksilber-, Gold- und Bleisalze werden davon nicht verändert.

Eine einmalige Analyse dieser Säure lieferte folgende Resultate:

		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	49,76	18 MG.	49,63
Stickstoff	9,50	3 —	9,57
Wasserstoff	4,78	21 —	4,72
Sauerstoff	35,96	10 —	36,07

Wirkung des Chlors.

Die Wirkung des Chlors auf das Mekonin ist ebenfalls sehr bemerkenswerth. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt man keine deutliche Reaction wahr, man bemerkt nur, dass die Krystalle sich langsam gelblich färben; erwärmt man aber das Mekonin bis zum Schmelzen, und lässt dann einen Strom reinen trockenen Chlorgases durchstreichen: so färbt es sich roth, in dem Mass, als das Chlorgas davon absorbirt wird. Nach beendigter Absorption ist das geschmolzene Mekonin blutroth, vollkommen durchsichtig, erfordert, um flüssig zu bleiben, eine viel höhere Temperatur, als zum Schmelzen, erstarrt beim Erkalten zu nadelförmigen, sehr gedrängten Krystallen von röthlichgelber Farbe, welche beträchtlich mehr an Gewicht betragen, als das dazu verwandte Mekonin.

Dieser krystallinische Körper ist fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Aether, schwierig in siedendem Alkohol von 36° B.; ist aber die Lösung in letzterm einmal geschehen, so setzt die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle ab. Dem freiwilligen Verdampfen überlassen, lässt die alkoholige Lösung körnige Krystallen fallen, deren Form sich nicht bestimmen lässt, selbst nicht mit dem besten Mikroskope. Sorgfältig gesammelt und gewogen, entsprechen diese Krystalle, bis auf einige Tausendtheilchen, dem zur Auflösung angewandten Chlorür.

Der körnige Absatz, welchen man erhält, ist durch eine gelbe Materie verunreinigt, welche sich leicht durch kalten Alkohol von 38° B. entfernen und dann durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels isolirt erhalten lässt. Diese gelbliche Substanz ist unkrystallisirbar, unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Aether, klebt an den Fingern wie Pech und bietet alle Kennzeichen eines weichen Harzes dar. Sie besteht aus einer organischen Substanz und fast allem Chlor des im erstem Versuch erhaltenen Chlorürs.

Die von diesem harzigen Körper befreieten Krystalle sind weiss, sehr wenig löslich in Wasser, löslich

in Aether und Alkohol; sie besitzen einen scharfen, sauren Geschmack, schmelzen bei 125° C. und verflüchtigen sich zwischen 190° und 192°; auf glühende Kohlen geworfen, verbreiten sie einen weissen Rauch ohne Flamme, begleitet von einem jasminähnlichen Geruche; sie enthalten 5,43 Chlor und 94,57 organischer Substanz.

In einer Proberöhre erhitzt, schmilzt diese Verbinbindung, nimmt eine gelbliche Farbe an und krystallisirt bei Abnahme der Temperatur. Bei 192° steigt die Flüssigkeit die Wände der Röhre hinauf, und kann in dieser Weise als ein gelbes krystallisirbares Liquidum überdestillirt werden. Eine kleine Menge von der Substanz wird bei dieser Operation zerstört, entwickelt saure Producte und setzt Spuren von Kohle am Boden der Röhre ab.

In schwachem Alkohol gelöst und mit Silberoxyd behandelt, geht das Chlor an das Silber über, und man erhält nach dem Abfiltriren eine Flüssigkeit, woraus eine weisse, perlmutterähnliche Substanz in Gestalt von Plättchen herauskrystallisirt, welche in Aether löslich sind und daraus in Form von sehr kurzen vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis anschiessen.

Einer Temperatur von 160° C. ausgesetzt, schmilzt diese Substanz und verflüchtigt sich bei 165° mit Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes. Sie ist das Radical der Chorverbindung und besitzt übrigens folgende Eigenschaften.

Sie reagirt sehr sauer gegen Lackmuspapier, fällt die Blei- und Kupfersalze, trübt aber nicht im Geringsten Silber-, Eisen-, Kalk- und Quecksilbersalze.

Schwefel- und Salzsäure verändern sie nicht, von Salpetersäure wird sie zerstört, aber, wie es scheint, nicht in Oxalsäure verwandelt.

Siedender Alkohol und Aether lösen sie auf und lassen sie beim Erkalten oder Abdampfen in Gestalt der bereits erwähnten kurzen Prismen wieder fallen. Aus der Auflösung in kochendem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in Form von weissen, dünnen und langen Nadeln, welche *sich durch* das Mikroskop als vierseitig zu erkennen geben.

„Die Hartnäckigkeit," schliesst Herr *Couërbe*, „mit welcher dieser Körper der energischen Einwirkung starker Säuren widerstand, liess mich anfangs glauben, dass ich mit Benzoësäure zu thun hätte, wiewohl sich derselbe gegen Eisensalze wirkungslos verhielt; allein mit Sorgfalt angestellte Versuche nöthigen mich, ihn als eine neue eigenthümliche organische Säure zu betrachten, der ich den Namen *Acide mechlorique* beilege, welcher Name von den beiden Körpern hergenommen ist, unter deren Einflusse sie gebildet worden."

---

8. *Narceïn.*

Ueber die Gewinnungsart dieses neuen Opiumbestandtheiles sind bereits im Vorhergehenden die Angaben *Pelletier's* angegeben worden; die Eigenschaften desselben beschreibt dieser Chemiker folgendermassen.

„Das reine Narceïn ist stets weiss und seidenartig. Aus einer alkoholigen Lösung herauskrystallisirt, erscheint es in dünnen, verlängerten Nadeln. Diese Nadeln sind mehr abgeplattet und wie verfilzt, wenn sie aus einer wässerigen Lösung entstanden sind. Unter dem Mikroskope betrachtet, scheinen die Krystalle vierseitige Prismen zu seyn. Es ist geruchlos, von schwach bitterm Geschmacke; letzterer ist dem eingermassen ähnlich, welchen man empfindet, wenn die Zunge zwischen zwei Metallplatten, die eine aus Silber, die andere aus Zink, gebracht wird und beide Platten in Contact gesetzt werden, und unterscheidet sich hierdurch besonders von dem des Morphins und Mekonins. Zur Auflösung erfordert das Narceïn 230 Theile kochenden und 375 Theile kalten Wassers von 14° C. Temperatur. Seine Schmelzbarkeit übertrifft die des Morphins und Narkotins; es schmilzt bei 62° C., ohne sich zu zersetzen, und gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse, auf deren Oberfläche sich Vegetationen zeigen, was auf Krystallisation hindeutet; bei 110° wird es aber gelb und zersetzt sich bei einer höhern Temperatur, ohne zu sublimiren."

„Concentrirte Säuren üben eine energische Wirkung

auf das Narceïn, lösen es auf und verändern seine Beschaffenheit gänzlich. Werden diese Säuren so verdünnt angewandt, dass sie keine zerlegende Einwirkung mehr auf dasselbe ausüben können, so verbinden sie sich damit, wie mit einer organischen Base der zweiten Ordnung*), und bieten dabei bemerkenswerthe Erscheinungen dar. Wendet man z. B. rauchende Salzsäure an, welche mit einem Drittheile Wasser verdünnt worden, so nimmt das Narceïn in dem Augenblicke, wo es von der Säure berührt wird, eine prächtige, mehr oder minder dunkele und glänzende, azurblaue Farbe an; beim Zusatze von so viel Wasser, dass die Verbindung aufgelöst wird, verschwindet alle Farbe, geht aber zuweilen vor dem Verschwinden in das Veilchenrothe über. Diese letztere Farbe wird nicht immer wahrgenommen, besonders wenn das Wasser, worin man die blauen Krystalle löst, nicht sauer ist; lässt man aber die farblose Auflösung langsam verdunsten, so erhält man eine veilchenblaue Kruste, welche zuletzt ganz blau wird, wenn nicht zu viel Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist, denn in diesem Falle bleibt nur eine gelbe Kruste zurück, und die Substanz ist verändert. Begierig zu erfahren, ob diese drei verschiedenen Färbungen in Blau, Roth und Weiss durch das Wasser verursacht werden, wie

---

*) „Ich theile", bemerkt Herr *Pelletier*, „die organischen salzfähigen Basen in *drei* Ordnungen. Zu der *ersten* rechne ich diejenigen Basen, welche mit den meisten Säuren neutrale, oft krystallisirbare Salze zu bilden vermögen. In die *zweite* stelle ich die organischen Basen, welche mit den Säuren niemals neutrale Salze bilden, sich aber mit ihnen in bestimmten Verhältnissen verbinden und zuweilen krystallisirbare Salze erzeugen. In die *dritte* endlich bringe ich solche organische Substanzen, welche keine alkalische Reaction besitzen, sich mit den Säuren verbinden, ohne diese zu sättigen, sich sogar oft von denselben durch blose Wirkung der Cohäsionskraft trennen und sich nicht mit den schwachen Säuren zu verbinden vermögen. Als Beispiele für diese drei Ordnungen will ich das Chinin, Delphinin und Narkotin anführen."

aus dem Wiederkehr der Erscheinungen in umgekehrter Folge bei der Verdampfung schon hervor zu gehen schien, versuchte ich in einer farblosen Auflösung des salzsauren Narceïns die blaue Farbe hervorzubringen, durch Entfernung des Wassers mittelst stark hygroskopischer Körper, und wandte zu diesem Behufe Salze an, welche weder eine alkalische, noch eine saure Reaction ausüben konnten, um die Erscheinungen besser beurtheilen zu können. Ich legte ein Stück geschmolzenen oder stark ausgetrockneten Chlorcalciums in eine Schale und benetzte es mit einer farblosen Lösung des salzsauren Narceïns; in dem Mass als das Chlorcalcium das Wasser aufnahm, färbte sich auch dessen Oberfläche roth, veilchenblau und blau. Dieser Versuch wurde noch mit anderen wasserbegierigen Körpern wiederholt und gelang in gleicher Weise."

„Das Narceïn, welches in Wasser mittest einer verdünnten Säure, die noch stark genug ist, die blaue Farbe im Maximum der Intensität hervorzurufen, aufgelöst ist, hat keine Veränderung erlitten. In der That, fügt man ein aufgelöstes Alkali, sey es Kali, Natron oder Ammoniak, zu der Flüssigkeit: so fällt das Narceïn nieder in Gestalt von weissen verfilzten Nadeln, wie aus einer wässerigen Auflösung. Dieses Narceïn hatte nicht die geringste Veränderung erlitten und alle seine physischen und chemischen Eigenschaften beibehalten. Wendet man zur Zerlegung der blauen Flüssigkeit gepulverte Magnesia anstatt einer alkalischen Lösung an: so erhält man eine rosenfarbene teigige Masse, welche beim Austrockenen bläulich wird, sich in verdünnter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit löst, mit einer stärkern Säure aber, die nur mit einem halben Theile Wassers verdünnt war, blau wurde. Die Wirkung der Magnesia auf das salzsaure Narceïn ist also verwickelter Art; die ersten Antheile hatten einen Theil der salzsauren Verbindung zerlegt, während der unzersetzt gebliebene Theil der letztern durch die entstandene salzsaure Magnesia in den zweiten Hydratzustand übergeführt wurde. Durch

das Festwerden der Masse wurde endlich die Zersetzung unterbrochen."

„Wird der Versuch anstatt mit Salzsäure mit Salpetersäure angestellt, so bietet sich dieselbe Reihenfolge von Erscheinungen dar; man hat nur nöthig, die Salpetersäure mit 2 Theilen, und die Schwefelsäure mit 4 bis 5 Theilen Wassers zu verdünnen, damit das Narceïn keine Zerlegung erleide. Kieselfluorwasserstoffsäure ruft dieselben Phänomene hervor."

„Mit Auflösungen vegetabilischer Säuren konnte ich die blaue Färbung nicht hervorbringen; als ich aber Krystalle von Oxalsäure, Citronsäure oder Weinsteinsäure mit einer salzsauren Auflösung von Narceïn benetzte, so erschienen violette und blaue Zonen. Concentrirte Citronsäure löst das Narceïn auf, ohne es zu färben; bringt man aber Chlorkalium in die Auflösung: so bleiben die violetten und blauen Färbungen nicht lange aus."

„Lässt man concentrirte Salpetersäure kalt auf das Narceïn einwirken, so wird es mit gelber Farbe, ohne Stich ins Rothe, aufgelöst, wenn es keine Spur von Morphin zurückhält. Erwärmt man die Lösung, so entwickeln sich wenig salpeterigsaure Dämpfe; zuletzt lässt die concentrirte Flüssigkeit deutliche Krystalle von Oxalsäure niederfallen, deren Mutterlauge merklich bitter ist."

„Metallische Lösungen haben mit dem Narceïn keine sonderlich bemerkenswerthe Erscheinung dargeboten. Neutrale oder schwach saure Eisensalze zeigen nicht die geringste Wirkung auf das Narceïn und geben keine Spur von Morphin zu erkennen, wenn es zwei oder drei Mal umkrystallisirt worden ist. Auch habe ich mich bei dieser Gelegenheit überzeugt, dass die, durch Einwirkung von Eisensalzen auf das Morphin hervorgebrachte, blaue Färbung in keiner Beziehung mit derjenigen steht, welche Säuren mit dem Narceïn hervorgerufen; denn Eisenlösungen, welche eine sehr deutliche Einwirkung auf Morphin ausübten, brachten mit Narceïn nicht die ge-

ringste Veränderung hervor, während die das Narceïn bläuenden Säuren Morphin nicht färbten.

Erhitzt man das Narceïn über den Punct hinaus, wo es sich bräunt, so schwillt es auf, entwickelt weisse, dann gelbliche Dämpfe und lässt eine voluminöse Kohle zurück. In der Vorlage findet sich ein wenig gefärbtes saures Liquidum, im Halse der Retorte eine braune bituminöse Substanz von balsamischem Geruch und weisse Krystallnadeln, welche stark sauer reagiren, in Wasser und Weingeist löslich sind, Eisenoxydsalze schwärzlich blau färben und wahrscheinlich Gallussäure sind. Die zu geringe Menge derselben verhinderte eine weitere Untersuchung.

Es blieb nun noch die Elementaranalyse des Narceïns übrig; Herr *Pelletier* hat dieselbe nach der Methode von *Gay-Lussac* ausgeführt nnd folgende Resultate als Mittel aus sechs Versuchen erhalten.

		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	54,73	16 MG.	54,08
Stickstoff	4,33	1 -	3,92
Wasserstoff	6,52	24 -	6,62
Sauerstoff	34,42	8 -	35,37

---

4. *Narkotin.*

Ueber diesen längst bekannten Bestandtheil des Opiums haben die Herrn *Pelletier* und *Robiquet* einige neuere Erfahrungen bekannt gemacht, welche indess ebenfalls nicht geeignet sind, die streitigen Puncte in Betreff der chemischen Constitution dieses Körpers ganz zu erledigen.

Pelletier hat die Elementaranalyse des Narkotins wiederholt, hierbei aber Resultate erhalten, welche weder mit den früher von ihm gemeinschaftlich mit *Dumas* erhaltenen, noch mit den neuesten von *Liebig* (N. Jahrb. IV. 229) übereinstimmen.

Das untersuchte Narkotin war vollkommen krystallisirt und von glänzend weisser Farbe. Es lieferte:

	Nach den Versuchen.	Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	65,16	17 MG.	65,17
Stickstoff	4,31	1 -	4,33
Wasserstoff	5,45	17 -	5,31
Sauerstoff	25,08	5 -	25,07

„Diese Analyse," äussert Herr *Pelletier*, „nähert sich, was den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt anlangt, sehr den Resultaten des Herrn *Liebig*, ich aber fand mehr Stickstoff; ich habe die Analyse mehrere Male wiederholt, und stets diesen Ueberschuss an Stickstoff gefunden. Ueberzeugt von der Sorgfalt, welche ich angewandt habe, und von der Geschicklichkeit des Herrn *Liebig*, kann ich nicht umhin zu schliessen, dass zwischen den von uns beiden untersuchten Narkotinproben eine Verschiedenheit obwalten müsse; vielleicht enthielt das Narkotin des Herrn *Liebig* ein wenig fette Substanz. Ich unterwerfe diesen Gedanken seinem Urtheile." *)

Seinerseits hat *Robiquet* das Mischungsgewicht des Narkotins aus dessen Sättigungscapacität zu bestimmen gesucht, und zu diesem Behufe das salzsaure Narkotin analysirt, die einzige salzartige Verbindung des Narkotins, welche er krystallisirt erhalten konnte. Man erhält nach ihm diese krystallisirte Verbindung am leichtesten in der Weise, dass man eine Auflösung von Narkotin in wässeriger Salzsäure verdampft, dann in kochendem Alkohol auflöst und erkalten lässt. Das salzsaure Narkotin fällt als eine krystallisirte Masse nieder, deren weisse Farbe zuweilen einen Stich ins Grünliche zeigt.

5 Gr. von dieser Verbindung, welche vorher längere Zeit einer Temperatur von 110° waren ausgesetzt worden, wurden in lauem Wasser gelöst, das Narkotin dann mit einer verdünnten Lösung reinen Kalis, welche in geringem Ueberschusse zugesetzt ward, gefällt, die Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand gewaschen, sämmtliche Flüssigkeiten endlich mit Salpetersäure übersättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das gesammelte und getrocknete Chlorsilber wog 1,615 Gr. = 0,40962 Salzsäure.

---

*) *Vgl. unten S. 324 Anm.*

Das analysirte salzsaure Narkotin war demnach zusammengesetzt aus:

Narkotin	4,59038
Salzsäure	0,40962
	5,00000

was sehr nahe mit einem andern Versuche *Robiquet's* übereinstimmt, in welchem 11 Gr. vollkommen reines und trockenes Narkotin eine Menge Salzsäure zur Auflösung erforderten, deren Säuregehalt 1 Gr. trockener Säure ententsprach. Die Auflösung reagirte sauer.

Diese Resultate geben für das Mischungsgewicht des Narkotins die Zahl 5100,54, was weder mit der Analyse von *Liebig*, welche 7053,22 geben würde, noch mit der von *Pelletier*, aus deren Resultaten die Zahl 4108,35 hervorgeht*), übereinstimmt. In einer frühern Abhandlung (*Journ. de Pharm.* XVII. S. 637.) erwähnt *Robiquet* auch eines mit Schwefelsäure angestellten Versuches, bei welchem in 1 Gr. concentrirter Schwefelsäure, die mit einer gewissen Quantität Wasser verdünnt worden, so viel reines und trockenes Narkotin aufgelöst wurde, bis die Flüssigkeit nichts mehr aufnahm. Es waren 8 Gr. erforderlich. Nimmt man nun hierbei die concentrirteste Schwesäure als einfach gewässerte Schwefelsäure, deren Zahl = 613,64 ist, so ergiebt dieser Versuch für das MG. des Narkotins die Zahl 4909,12, welche der obigen, aus dem Versuche mit Salzsäure erhaltenen, am nächsten kommt. (Vgl. S. 323.)

5. *Morphin.*

Ueber das Morphin haben die Herren *Robiquet* und *Pelletier* ebenfalls einige neue Beobachtungen mitgetheilt. Die Mittheilungen *Robiquet's* haben hauptsächlich zur Absicht, seine früher ausgesprochenen Zweifel über die Stabilität der alkaloidischen Salze zu begründen, und lauten wie folgt.

„Die Alkaloide haben durch die letzten Untersuchungen von *Liebig* abermals an Interesse gewonnen, indem

*) Wenn nämlich hierbei, so wie bei der Analyse von *Liebig*, von 2 MG. Stickstoff ausgegangen wird.

diese einige allgemeine Ideen durchblicken lassen, welche, wenn sie sich bestätigten, die Geschichte derselben auffallend vereinfachen würden. Indess hüten wir uns wohl vor Uebereilung, und betrachten wir den Gegenstand näher, bevor wir als gewiss annehmen, dass sich diese Basen, wie die unorganischen Oxyde, nur in wohl begrenzten Verhältnissen, welche gewissen Gesetzen ohne Ausnahmen unterworfen werden können, verbinden. Ich habe früher in Bezug auf das Chinin geäussert, dass dessen Sättigung nur in Auflösungen vollständig bewerkstelligt werden könne, und dass man durch Krystallisation nur basische oder saure Salze erhalte, welche selbst fähig seyen, durch bloses wiederholtes Umkrystallisiren Veränderungen in ihren Verhältnissen zu erleiden. Diese Meinung war durch die Analyse von drei sauren schwefelsauren Chininsalzen unterstützt, welche durch drei successive Krystallisationen erhalten worden waren. Ich bewiess, dass sie jedesmal eine gewisse Menge von Säure verloren hatten. Zudem ist es gewiss, dass man bei Bereitung des schwefelsauren Chinins genöthigt ist, jeder neuen Auflösung eine kleine Quantität Säure zuzusetzen, um dieselbe Krystallisation zu erhalten. Diese Beobachtungen hatten mich zu dem Schlusse geführt, dass die Alkaloïde mit den Säuren nur ephemere Verbindungen, ohne genau begrenzte Verhältnisse, einginge. Herr *Baup* erhob sich nachdrücklich gegen diese Ansicht, und bekräftigte, dass sich das Chinin nur in zwei Verhältnissen mit der Schwefelsäure verbinde, wovon das eine ein neutrales, das andere ein saures Salz erzeuge. Um seine Ansicht mit den Thatsachen in Uebereinstimmung zu bringen, stellte *Baup* die Behauptung auf, dass die anderartig zusammengesetzten schwefelsauren Chininsalze nur Gemenge aus jenen beiden Salzen seyen. Diese Ansicht ist allgemein angenommen worden, ich bedauere nur, dass ich in Bezug darauf noch zu keiner völligen Ueberzeugung gelangt bin; allein es scheint mir, dass so constante Resultate sich nur auf Thatsachen von grösserer Präcision, als wir gegenwärtig besitzen, stützen sollten."

„In seiner schönen Arbeit über die Alkaloïde stellt

Herr *Liebig* den Gehalt des Morphins an Krystallisationswasser auf 6,33 Procent fest. Ich glaubte bis jetzt, dass eine Temperatur von 100° hinreiche, um alles Wasser auszutreiben, und gewiss ist es, dass bei dieser Temperatur das Morphin seine krystallinische Form und seine Durchsichtigkeit beibehält und kein Wasser verliert. Gern hätte ich daher angenommen, dass das bei einer höhern Temperatur entweichende Wasser zur Zusammensetzung gehöre; nimmt man aber mit Herrn *Liebig* an, dass dem nicht so sey, so möchte ich fragen: warum man bei 120° stehen bleibt, und was hindert, die Hitze bis zum Schmelzen zu steigern, welches der wahre Typus einer vollständigen Austrocknung ist? *) Unstreitig wird man einwenden, dass hier Zersetzung eintreten würde, allein mit Unrecht; denn leicht vermeidet man diese durch vorsichtiges Erhitzen des Morphins in einer kleinen Kugel von sehr dünnem Glase, damit sich die Wärme leicht dadurch fortpflanze und das Glas nicht eine, die Schmelztemperatur übersteigende, Hitze annehme, in welchem Fall allerdings Zersetzung stattfinden würde. In dieser Unsicherheit über den wahren Austrocknungspunct liegt eine erste Quelle der Irrung bei Bestimmung der Sättigungscapacität."

„Herr *Liebig* hat gefunden, dass 0,600 Morphin 0,076 trockenes salzsaures Gas zu ihrer Sättigung erfordern, und sagt, dass die Lösung dieses Salzes vollkommen neutral war und durch salpetersaures Silber eine Quantität Chlorsilber lieferte, welche der angewandten Säurenmenge genau entsprach, wiewohl das salzsaure Morphin lange Zeit

*) „Der Grund hiervon," erwidert Herr Prof. *Liebig* (*Ann. der Pharmacie* V. S. 87), „ist so einfach, dass man nicht begreift, wie er einem Experimentator entgehen kann. Wenn man sich versichert hat, dass das Morphin beim Schmelzen nicht mehr Wasser verliert, als bei 120° hinweggegangen ist, so muss man wohl einsehen, dass das Schmelzen überflüssig ist; das jedesmalige Schmelzen musste, da das Morphin zu anderen Operationen angewandt wurde, sorgfältig vermieden werden, weil es nur auf diese Art wieder ohne Verlust vom Uhrglas, auf dem es gewogen worden war, hinweg gebracht werden konnte." D.

einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden war. Dieses Resultat setzt eine grosse Stabilität in dieser Verbindung voraus; indess habe ich oft bemerkt, dass das salzsaure Morphin durch einfaches Trocknen bei 100° mehr verliert, als sich mit seiner Zusammensetzung verträgt. Hiervon habe ich mich auf positive Weise folgendermassen überzeugt."

„Ich rührte 8 Grm. zerriebenes Morphin in eine Quantität Salzsäure, welche 1 Grm. trockener Säure repräsentirt, und fügte eine hinreichende Menge heisses Wasser hinzu, um das salzsaure Morphin zu lösen. Die farblose und durchsichtige Auflösung wurde im Marienbade in einer genau tarirten Schale verdampft und das Salz getrocknet, bis es bei wiederholter Wägung, nach neuem Austrocknen, keinen weitern Gewichtsverlust mehr erlitt. So blieben endlich nur 8,2 Grm. als Rückstand, welcher Verlust viel zu beträchtlich ist, als dass man ihn dem Krystallwasser des Morphins, und selbst einer Verbindung des Wasserstoffes der Säure mit einer entsprechenden Menge Sauerstoff der Base zuschreiben könnte. In der That 8 Grm. krystallisirtes Morphin enthalten nach *Liebig* 0,5 Wasser, bleiben demnach 7,7. Ein Grm. Salzsäure enthält 0,026 Wasserstoff, und diesem entspricht 0,2084 Sauerstoff, was im Ganzen 0,2344 von 8,7 abzuziehen und 8,4656 giebt, anstatt der durch den Versuch gefundenen 8,2 *). Man sieht mithin, dass, selbst wenn der Wasserstoff der Säu-

*) Wiewohl diese Rechnung grösstentheils auf falschen Prämissen beruht und offenbare Rechnungsfehler einschliesst, so ist doch das daraus gezogene Resultat nicht weniger richtig; denn wenn nach *Liebig* 0,600 wasserleeres Morphin in trockenem salzsauren Gase 0,076 an Gewicht zunehmen, so müssen 8 Grm. krystallisirtes Morphin = 7,5296 wasserleeres 8,4833 als Rückstand geben. Wollte man hiervon das Wasser abziehen, welches sich aus dem Wasserstoffe von 0,9537 Salzsäure erzeugen kann = 0,2357, so blieben allerdings nur 8,2476 übrig, was sehr nahe mit dem Ergebniss aus dem Versuche von *Robiquet* übereinstimmen würde; allein nach den Erfahrungen von *Liebig*, denen zu Folge das wasserleere salzsaure Gas sich ohne Entwickelung von *Wasser* mit den wasserleeren organischen Basen verbindet,

re sich mit allem Sauerstoff der Base, oder mit einem Theile desselben, verbände, was nicht zweifelhafter seyn kann, man einen beträchtlichern Rückstand finden müsste, als man wirklich erhält. Man könnte noch annehmen, dass ein Theil des salzsauren Salzes zerlegt worden sey, und dass beim Wiederauflösen in Wasser ein entsprechender Antheil Morphin ausgeschieden werden würde; allein im Gegentheile löst sich alles wieder auf, und sogar in einer geringern Menge Wassers als vorher, unstreitig in Folge der Verflüchtigung einer kleinen Quantität Säure. Man weiss demnach nicht, wo man den Typus dieser Salze zu suchen hat; denn wie soll man ihren wahren Austrocknungspunct bestimmen? Einerseits wird die Austrocknung niemals vollständig seyn, wenn man in verschlossenen Gefässen, d. h. die nur einen Ausgang haben, operirt, anderseits wird eine Reaction und theilweise Veränderung der organische Substanz stattfinden. Man wird also jedenfalls den Sättigungspunct des Salzes in der Auflösung bestimmen müssen; hier erhebt sich aber eine neue Schwierigkeit, denn ich habe oft bemerkt, dass dieser Sättigungspunct sich mit der Temperatur ändert. Man habe z. B. bei 80° eine ganz neutrale Lösung von salzsaurem Morphin, so wird dieselbe, in dem Mass als die Temperatur sinkt, eine immer stärker saure Reaction annehmen, noch lange bevor die Krystallisation beginnt. Es möchte demnach scheinen, dass die Alkalinität der Base zu- oder abnimmt, je nachdem die Molecüle sich von einander entfernen oder einander nähern; möge nun übrigens die Erklärung, welche man von dieser sonderbaren Erscheinung geben will, seyn, welche sie wolle, die Thatsache ist vorhanden, sie beweist die geringe Verwandtschaft der Alkaloïde zu den Säuren, und macht es zweifelhaft, was ich schon längst ausgesprochen habe, dass ihre Verbindungen nur innerhalb

---

scheint ein solcher Abzug nicht zulässig zu seyn. Uebrigens ermangelt *Robiquet's* Versuch schon desswegen aller Beweiskraft, weil er denselben nicht mit wasserleerem, wie *Liebig*, sondern mit wasserhaltigem Morphin angestellt hat.

D.

genau abgemessener Gränzen stattfinden können." So weit *Robiquet*.

Die Beobachtungen, welche *Pelletier* über das Morphin mittheilt, betreffen die Blaufärbung, welche es mit Eisenoxydsalzen hervorbringt. Seine Versuche in dieser Beziehung sind folgende.

„Morphin wurde mit einer möglichst neutralen und sehr concentrirten Lösung von salzsaurem Eisenoxyde behandelt. Das Morphin nahm augenblicklich eine dunkelblaue Farbe an, welche aber bald schwächer wurde. Nach 24 Stunden war das Ganze zu einer krystallinischen, gleichsam warzigen, schmutzig weissen Masse erstarrt, welche salzsaurem Morphin ähnlich war und bei allmäligem Zusatze von Wasser die blaue Farbe wieder annahm und sich auflöste. Die Lösung wurde schnell filtrirt, wobei keine Spur Eisenoxydes zurückblieb, und bei gelinder Wärme verdampft. Sie lieferte, nachdem sie bis zu einem gewissen Grade concentrirt und an einem kühlen Ort hingestellt worden war, Krystalle, die, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen, oder durch Auflösung und nachherige Krystallisation gereinigt, sich als ganz reines salzsaures Morphin zu erkennen gaben, welches bei erneuerter Behandlung mit Eisenchlorid dieselben Erscheinungen wie zuvor bewirkte."

„Die blaue Flüssigkeit, welche keine Krystalle mehr lieferte, nahm beim Verdünnen mit vielem Wasser eine sehr deutliche Rosenfarbe an; längere Zeit der Luft ausgesetzt, liess sie Eisenoxyd fallen und entfärbte sich. War jedoch die Lösung mit recht luftfreiem Wasser bereitet und in verschlossenen Gefässen aufbewahrt worden, so bleibt die blaue Farbe, und es fällt kein Eisenoxyd nieder. Zur Trockene verdampft, hinterlässt die blaue Flüssigkeit eine bräunliche, zerfliessliche Masse vom Ansehen des Eisenweinsteins, welche sich in Alkohol nur in geringer Menge auflöst, mit Hinterlassung einer in Wasser sehr leicht mit violetter Farbe löslichen Substanz."

„Die alkoholischen Tincturen lieferten beim freiwilligen Verdunsten eine veilchenblaue Substanz, von welcher

Aether einen Antheil mit grünlicher Farbe aufnimmt. Durch freiwillige Verdampfung des Aethers wurden zwei verschiedene Producte erhalten: das Eine, welches nicht krystallisirte, war Eisenchlorid; das Andere, welches nur wenig betrug, bestand aus kleinen, durchscheinenden, grünlichen Krystallen, welche sich im Wasser mit einer prächtigen blauen Farbe auflösen, und wovon ein ganz klein Wenig hinreicht, einer beträchtlichen Wassermasse diese Farbe mitzutheilen."

„Diese Concentration der färbenden Eigenschaft und die Fähigkeit zu krystallisiren veranlassen mich," schliesst Herr *Pelletier*, „letztere Substanz als den, durch Einwirkung der Eisensalze auf das Morphin hervorgebrachten, blauen Körper im Zustande der grössten Reinheit zu betrachten, und es scheint demnach die Wirkung des Morphins auf Eisenoxydsalze darin zu bestehen, dass während ein Theil desselben dem Eisenoxyde Säure entzieht und damit ein Morphinsalz bildet, ein anderer auf das frei gewordene Oxyd reducirend einwirkt, sich mit dem ausgeschiedenen Sauerstoffe verbindet, und dadurch in eine neue Substanz, von wahrscheinlich elektronegativer Natur, umgewandelt wird, welche sich mit dem, auf einen niedern Grad der Oxydation zurückgeführten, Eisenoxyde zu der in Wasser mit blauer Farbe löslichen Verbindung vereinigt."

(Fortsetzung folgt.)

---

2. *Nachträgliche Bemerkungen über Narkotin, Piperin, Paramorphin und Morphin.*

„Durch eben beschriebenes Verfahren," fährt Herr Prof. Liebig (*Ann. de Chim. et de Phys.* T. LI. Dec. 1832. S. 442) fort, nach Beschreibung seines neuen Apparates zur schärfern Bestimmung des Wassergehalts und des Atomgewichts organischer Basen, auf den wir bei einer andern Gelegenheit wieder zurückzukommen gedenken, „habe ich das Atomgewicht des *Narkotins* bestimmt und Alles bestätigt, was Herr *Robiquet* über die Stabilität seiner Verbindungen, seine Unlöslichkeit im Wasser u. s. w. ge-

sagt hat. 100 Th. Narkotin verbinden sich mit 9,52 Th. wasserleerer Salzsäure, was ein Mischungsgewicht von 4799 geben würde. Bei Anwendung einer andern Methode hat Herr Robiquet 5100,300 gefunden. Dieser Unterschied scheint gross zu seyn, ist es in der That aber nicht so sehr, denn er beträgt für 100 Th. Narkotin nur 0,5. Indess glaube ich der von mir angewandten Methode grössere Genauigkeit zugestehn zu dürfen. Berechnet man die Resultate der elementaren Analyse des Narkotins nach der Zahl 4799, bei Annahme, dass der darin enthaltene Stickstoff der damit sich verbindenden Salzsäure entspreche, so erhält man folgende Zahlen:

2 At.	Stickstoff	177,036	3,78
40 -	Kohlenstoff	3057,480	65,27
40 -	Wasserstoff	249,590	5,32
12 -	Sauerstoff	1200,000	25,63
		4684,106	100,00

Dieser Zusammensetzung *) gemäss scheint das Narkotin sich in gewisser Hinsicht dem Morphin zu nähern; ich glaube aber, dass die Wissenschaft, selbst dann, wenn es gelänge, diese Beziehungen durch die Analyse bekannter Verbindungen festzustellen, dadurch nicht sehr gefördert werden dürfte."

„Ich will bei dieser Gelegenheit die Analyse des *Piperins* mittheilen, die ich schon vor längerer Zeit gemacht habe. Ich habe dabei keinen andern Zweck, als die Genauig-

*) Auf die oben S. 316 angeführten Bemerkungen *Pelletier's* erwidert Herr Professor *Liebig* (in den *Ann. d. Pharm.* Bd. V. Hft. 2. S. 171 Anm.) Folgendes: „Die Analysen, welche *Pelletier* in dieser Abhandlung beschreibt, sind nach einer Methode angestellt, von der es bewiesen ist, dass sie gerade bei Narkotin u. s. w. durchaus unrichtige Resultate in Hinsicht auf den Stickstoffgehalt dieser Substanzen liefert; er hat es nicht der Mühe für werth gehalten, uns von dem Detail seiner Versuche zu unterrichten, so dass alle Vergleichung und eine Beurtheilung derselben abgeschnitten ist. Seine frühere, in Gemeinschaft mit *Dumas*, *nach derselben Methode* angestellte Analyse hatte 7,21 p. C. Stickstoff und 68,88 p. C. Kohlenstoff geliefert."

keit der Analyse desselben Körpers von *Pelletier* ausser Zweifel zu setzen. Ich bemerke übrigens, dass bei Verbrennung im luftleeren Raume Stickstoff und Kohlensäure im Verhältnisse von 1 : 36 erhalten wurden; aber, wenn es sich um so kleine Stickstoffmengen handelt, ist es nicht möglich, mit Sicherheit zu wissen, welches Resultat mehr Zutrauen verdiene. Die nachstehenden Zahlen sind nach derjenigen Stickstoffmenge berechnet, welche Herr *Pelletier* gefunden hat, weil es mir scheint, dass die Zusammensetzung dieser Substanz in einiger Beziehung an die des Narkotins angeschlossen werden könne. 0,820 Piperin lieferten 2,098 Kohlensäure und 0,494 Wasser.

				Gefundene Resultate.
2 At.	Stickstoff	477,086	4,10	4,09
40 -	Kohlenstoff	3057,480	70,95	70,72
44 -	Wasserstoff	274,551	6,34	6,68
8 -	Sauerstoff	800,000	18,61	18,51
		4309,067		

Nach Abzug *zweier* Atome Wasser von dieser Formel bleibt C^{40} H^{40} A^{2} O^{6}, überstimmend mit der des Narkotins, aber nur mit halb so viel Sauerstoff. Wenn man indess auch keinen Grund hat, einigen Werth auf diese Vermuthungen zu legen, so wird es nichts desto weniger von grosser Wichtigkeit für die organische Chemie seyn, die organischen Körper noch viel gewissenhafter auf ihre wahre Zusammensetzung zu untersuchen; indem diese Untersuchungen allein die Materialien zu einem, einst sich erhebenden, dauernden Gebäude verschaffen können, und das Vorschreiten des Werks ohne dieselben nicht möglich ist."

In der Sitzung des Instituts vom 24sten Decbr. 1832 kündigte Herr *Pelletier* die Entdeckung einer neuen krystallinischen Substanz an, welche mit dem Morphin isomer ist und die er desshalb *Para-Morphin* nennt. „Diese Substanz," sagt er, „weicht wesentlich ab von dem Morphin in ihren chemischen Eigenschaften, obwohl deren Zusammensetzung ganz dieselbe zu seyn scheint." „Man kann sie," fügt Herr *Pelletier* hinzu, „weder mit dem Codeïn *Robiquet's*, noch mit den anderen im Opium auf-

gefundenen krystallinischen Substanzen verwechseln. Ihr Geschmack ist dem des Bertrams analog; ihre Löslichkeit im Alkohol und im Aether ist ungleich grösser, als die des Narkotins; auch weicht sie noch von diesem letztern Principe durch ihre Schmelzbarkeit und Krystallisation ab. Sie äussert eine sehr lebhafte Wirkung auf die thierische Oekonomie, und tödtet in sehr kleinen Dosen einen Hund binnen wenig Minuten. Auch hat Herr *Magendie* bemerkt, dass sie auf das Gehirn wirkt und Convulsionen erregt.“ (*Journ. de Chim. méd.* März 1833 S. 161).

Das S. 297 des vorliegenden Heftes berührte, von *William Gregory* zur Darstellung des Morphins empfohlene, Verfahren verdient eine ausführlichere Mittheilung, indem es nach dem Urtheile *Robiquet's* vor allen übrigen den Vorzug verdient, in Hinsicht auf Oekonomie, Einfachheit und leichte Ausführbarkeit, wenn auch der reichlichere Ertrag, den *Gregory* nachrühmt, weniger seinem Verfahren, als dem grössern Reichthume seines Opiums an Morphin zugeschrieben werden müsste. Man bedarf dabei weder der Anwendung von Alkohol, noch von Säuren, welche leicht verändernd einwirken und die Reinigung der Producte erschweren. Auch gewährt es den Vortheil, dass man sich von der Präexistenz aller im Opium aufgefundenen Grundstoffe eine grössere Ueberzeugung dadurch wird verschaffen können; „denn mehrere unter denselben,“ sagt *Robiquet* am Schlusse seines Berichts über diese Methode (*Journ. de Pharm.* März 1833 S. 156—163) „sind, man darf wohl sagen, so mühselig und in so geringer Menge ausgeschieden worden, dass man sich der Furcht nicht erwehren kann, sie möchten das Resultat irgend einer Art von Zersetzung seyn.“ *Robiquet* beschreibt das Verfahren *Gregory's* mit folgenden Worten.

„Das in Stücke zerschnittene Opium wird mit Wasser macerirt, dessen Temperatur 100° F. (38° C.) nicht übersteigt; die Flüssigkeiten werden in dem Mass als sie gesättigt erscheinen, abgegossen und in einem Gefässe von *verzinntem* Eisen verdampft, indem man eine hinlängliche

Quantität von gröblich gepulvertem Marmor, um die freie Säure zu sättigen, hinzufügt."

„Wenn die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft ist, setzt man einen Ueberschuss von salzsaurem Kalk hinzu und erhält das Ganze einige Minuten lang im Sieden. Der salzsaure Kalk muss frei von Eisen seyn, der Färbung halber, welche das mekonsaure Eisen der Flüssigkeit ertheilen und die sich nur mit Mühe entfernen lassen würde."

„Die ganze Flüssigkeit wird in ein Gefäss mit erweiterter Oeffnung gegossen und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, wodurch sich eine reichliche Menge harziger Flocken abscheidet. Während dieses Theiles der Operation wird eine grosse Menge mekonsauren Kalks und färbender Materie ausgeschieden. Die Scheidung dieser letztern ist um so reichlicher und vollständiger, je concentrirter die Flüssigkeit vor der Verdünnung war, und je mehr sich diese letztere einer gewissen Grenze nähert. Eine zu grosse Menge von Wasser würde die theilweise Auflösung der Floken veranlassen und die filtrirte Flüssigkeit trübe machen."

„Wenn sich die Flocken abgelagert haben, so dampft man im Sandbade ab, indem man in jede Schale ein kleines Stückchen Marmor einbringt, um die freien Säuren abzustumpfen, und trennt die Flüssigkeit von dem Bodensatze, bevor man sie zur Krystallisation hinstellt. Diess ist zugleich der Zeitpunct, wo man zu prüfen hat, ob man genug salzsauren Kalk hinzugefügt hatte, indem man zusieht, ob ein wenig klarer und heisser Lauge aus einer eben so grossen Quantität der erstern concentrirten Infusion mekonsauren Kalk abscheidet."

„Wenn die Flüssigkeit erstarrt und erkaltet ist, so presst man sie stark aus, um eine schwarze Flüssigkeit davon zu trennen. Die ausgedrückte Masse wird in Wasser von 60° F. (15°,5 C.) aufgelöst, durch Wollenzeug filtrirt, um einige Unreinigkeiten zu sondern, was ohne Verlust von Statten geht. Die Flüssigkeit wird, nach Hinzu-

fügung von ein wenig salzsaurem Kalk abgedampft, neutralisirt und zuletzt wie vorhin behandelt.“

„Bei dieser letztern Operation ist die, gänzlich vom mekonsauren Kalke befreiete, Flüssigkeit schwach säuerlich, der sehr verständigen Wahrnehmung des Dr. *Gregory* gemäss, welcher bemerkt hat, dass der färbende Stoff durch die Säure viel löslicher werde, und sich viel leichter abscheiden lasse, wenn das Product zum dritten Male gepresst werde.“

„Das salzsaure Morphin ist nunmehr schwach braun gefärbt. Man löst es in kochendem Wasser, sättigt es mit Kreide und mischt es mit thierischer Kohle, die ihrerseits nur dann einer Reinigung bedarf, wenn sie freies Alkali enthält. Neue Quantitäten heissen Wassers werden hinzugefügt, bis es in hinlänglicher Menge vorhanden, um das Salz in der Kälte aufgelöst zu erhalten, und das Ganze öfters umgerührt, um die Wirkung der Kohle zu befördern. Die Temperatur darf 190° F. (88° C.) nicht übersteigen, um der Furcht einer Zersetzung des Salzes zu begegnen.“

„Wenn die Kohle gut und in ausreichender Menge vorhanden ist, findet man nach 24 Stunden die Flüssigkeit bis zu einem Punct entfärbt, dass sie, filtrirt, nach Hinzufügung von ein wenig Säure ganz farblos wird. Ich weiss diese Wirkung der Säure nicht zu erklären, aber jede Säure ist geeignet, dieselbe hervorzubringen.“

„Diese Beobachtung gehört dem Dr. *Gregory* an, welcher auch bemerkt hat, dass Salzsäure, einer neutralen Lösung des Salzes von 1020 Dichtigkeit, welche nicht krystallisirt, kalt hinzugefügt, dieselbe binnen einigen Augenblicken zum Erstarren in Masse bestimme, und dass die getrockneten Krystalle vollkommen neutral sind.“

„Die aus der entfärbten Flüssigkeit erhaltenen Krystalle werden in Partien von 6 Unzen in baumwollenen Tüchern ausgepresst und die Kuchen in eine auf 100° F. (38 C.) erwärmte Trockenstube gebracht, bis sie vollkommen ausgetrocknet sind; dann wird das Tuch entfernt

und die gefärbten Theile der Oberfläche werden abgekratzt.“

„Der ganze Morphingehalt wird bei der ersten und zweiten Krystallisation ausgeschieden, vorausgesetzt, dass ein kleiner Ueberschuss von salzsaurem Kalke vorhanden, und dass die Abdampfung weit genug getrieben worden. Die schwarzen, bei diesen beiden Operationen durch Auspressen abgesonderten, Mutterlaugen können als ganz frei vom salzsauren Morphin betrachtet werden. Die Mutterlaugen von den nachfolgenden Krystallisationen, so wie das Wasser, in welchem die Tücher abgespült worden, sind der Flüssigkeit von einem minder weit vorgerückten Theile der Operation beizumischen, und die von der Oberfläche der Kuchen abgekratzte gefärbte Substanz kann bei der Behandlung mit Kohle zugesetzt werden.“

„Unerlässlich ist es alle Neutralisationen mit Kalke zu bewerkstelligen, (der Marmor zersetzt weder die heisse, noch die Kreide die kalte Flüssigkeit) alle Abdampfungen bis zum höchsten Grade der Concentration zu treiben, bevor die Flüssigkeiten zur Krystallisation hingestellt worden, die Masse fortwährend umzurühren, während sie fest wird, und die Krystalle durch Auspressen sorgfältig von den Mutterlaugen zu trennen.“

„Die Kohle entwickelt ihre Wirkung nicht eher, als bis ein grosser Theil des Harzes davon getrennt ist, und hinterlässt in der Flüssigkeit eine dunkele Färbung, die allein durch Ansäuerung entfernt werden kann. Zu viel salzsaurer Kalk würde die Masse kleberig machen, und die Mutterlaugen würden sich nur schwierig abscheiden lassen durch das Auspressen; zu wenig würde die Zersetzung unvollständig machen, und das entstandene salzsaure Salz würde schwierig krystallisiren. Leicht aber würde man diesen beiden Uebelständen abhelfen können.“ *D. H.*

3. *Denkschrift über die Wechselwirkung der Phosphorsäure und des Alkohols*,

von

J. Pelouze *).

Die merkwürdigen Erscheinungen, welche die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol begleiten, und die zahlreichen Erzeugnisse, welche daraus hervorgehen, sind Gegenstand so gründlicher Untersuchungen gewesen, dass man heut zu Tage diese Klasse von Erscheinungen mit dem Genauesten und Schärfsten im ganzen Bereiche der unorganischen Chemie in Vergleichung zu stellen vermag. Jedenfalls aber war es von Wichtigkeit für die allgemeine Geschichte der Aetherbildung, da die verschiedenen Chemiker, welche sich mit dem Aether beschäftigt haben, zu ihren Versuchen ausschliesslich nur die Schwefelsäure angewandt hatten, nicht bei diesem Studium allein stehen zu bleiben, sondern vielmehr zu prüfen, wie weit die Analogie in der Wirkung der übrigen Mineralsäuren auf den damit in Berührung gesetzten Alkohol gehe.

Die Säuren dieser Klasse, welche die Fähigkeit besitzen, den Alkohol in Aether umzuwandeln, sind vier an der Zahl: die Schwefelsäure nämlich, die Phosphor-, Arsen- und Fluorborsäure.

Die ersten Versuche, den Alkohol durch Phosphorsäure in Aether umzuwandeln, wurden erfolglos angestellt von *Scheele*, *Lavoisier* und den Akademikern von Dijon. Einige Jahr später publicirte *Boudet* d. J., Apotheker zu Paris, im T. XL der *Ann. de Chim.* eine Denkschrift, worin er die wirkliche Wirkung zwischen dieser Säure und dem Alkohol und das Hervortreten der meisten die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen dabei anzeigte; da dem erhaltenen Product aber eine sehr grosse Quantität Alkohol beigemischt war, so verhinderte ihn dieser Umstand ohne Zweifel, die wahre Natur desselben

*) Aus dem *Journ. de Chim. méd.* etc. März 1833. S. 129—147 übersetzt vom Herausgeber.

zu erkennen, und er charakterisirte es daher auch nicht als einen wahrhaften Aether.

Im Laufe des Jahres 1807 erschien endlich eine ausgezeichnet merkwürdige Dissertation von *Boulay* dem Vater über die Aetherarten. Dieser Chemiker bewiess in unwiderlegbarer Weise, dass die Phosphor- und Arsensäure fähig seyen, den Alkohol in einen Aether umzuwandeln, welcher alle Eigenschaften des mit der Schwefelsäure erhaltenen besitzt. *Fourcroy* und *Vauquelin*, von der Akademie beauftragt, die Arbeit des Herrn *Boulay* zu prüfen, bestätigten alle Resultate derselben, und bewunderen gleich ihm, die vollkommene Identität dieser beiden Körper.

Da nach Publication der so auffallenden Beobachtungen *Dabit's* über eine neue Säure und neue Salze, die sich während der Aetherbildung erzeugen, die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft auf diese neue Reihe von Erscheinungen gerichtet worden, wollte sich Herr *Lassaigne* überzeugen, ob die Phosphor- und die Arsensäure nicht der Schwefelweinsäure und den schwefelweinsauren Salzen analoge Zusammensetzungen zu liefern vermöchten. Er liess daher Phosphorsäure auf Alkohol wirken, sättigte die Flüssigkeit mit Kalk, verdampfte hierauf und erhielt ein Salz, welches beim Glühen Wasser, süsses Weinöl, Gase vom Geruche des Essigäthers, Kohle und phosphorsauren Kalk ausgab. Dasselbe Salz, durch vereinte Wirkung von Salpetersäure und Wärme zersetzt, lieferte Hrn. *Lassaigne* einen weissen, im Wasser unlöslichen Rückstand, der alle Eigenschaften des phosphorsauren Kalkes besass.

Dieser Chemiker führte seine Versuche nicht weiter fort; auch waren diese übrigens hinreichend, um die Wirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol derjenigen der Schwefelsäure gleich zu stellen, wie er that. Ueberdiess waren zu der Zeit, wo er seine Versuche unternahm, die so merkwürdigen Arbeiten von *Henell* und von *Sérullas* und die eben so wichtigen der Herren *Dumas* und *Boulay*

Sohn noch nicht bekannt, und sicherlich durfte Herr *Lassaigne* nicht hoffen, durch einen den Alkohol so schwierig in Aether umwandelnden Körper, wie die Phosphorsäure, Licht verbreiten zu können über die damals noch so dunkele Geschichte der Aetherbildung.

So standen die Sachen, als ich die Arbeit unternahm, welche ich die Ehre habe der Akademie vorzulegen.

Ich fing zuerst damit an, die Versuche des Herrn *Boulay* zu wiederholen, und erhielt, wie dieser, bedeutende Quantitäten von Aether, indem ich Phosphor- und Arsensäure auf den Alkohol wirken liess. Ich überzeugte mich hierauf, dass ein Gemenge von concentrirter Phosphorsäure und starkem Alkohol, mit einem Ueberschusse von Barytwasser geschüttelt, reichlich durch Schwefelsäure gefällt wurde. Diese Wirkung studirte ich genauer und war glücklich genug, eine neue Säure und neue Salze zu isoliren, welche ich *Phosphorweinsäure* und *phosphorweinsaure Salze* nennen will, um mich der für die Schwefelweinsäure und die schwefelweinsauren Salze allgemein angenommenen Nomenklatur anzuschliessen.

Die Wirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol variirt nach dem Grade der Concentration beider Körper, nach ihren respectiven Mengen und nach der Temperatur, der das Gemeng unterworfen wird.

Wenn die Säure eine Dichtigkeit von 1,3 und darunter hat, so übt sie keine Art von Zersetzung auch auf den stärksten Alkohol aus. Wenn hingegen die Säure sehr concentrirt ist, so dass sie die Consistenz eines dicken Zuckersaftes besitzt, und wenn man sie in diesem Zustande mit dem fünften Theil ihres Gewichts Alkohol erhitzt: so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein, eine grosse Menge Einfach-Kohlenwasserstoff (*hydrogène per-carboné*) und süsses Weinöl entsteht, und die stark gebräunte Flüssigkeit lässt Kohlenstoff in Form leichter schwarzer Flocken fallen.

Wenn Phosphorsäure und Alkohol, beide concentrirt, in gleichen oder beinahe gleichen Quantitäten, dem Gewichte nach, mit einander gemischt werden, so steigt

ein in dieses Gemeng eingetauchtes Thermometer bald bis auf 80°. Die Flüssigkeit verbreitet, gelindem Sieden unterworfen, einen sehr angenehmen Aether-Geruch, bleibt vollkommen ungefärbt, und liefert, mit kohlensaurem Baryte gesättigt, eine ansehnliche Menge phosphorweinsauren Salzes.

Es findet mithin, wie man schon jetzt begreift, eine grosse Aehnlichkeit der Wirkung zwischen der Phosphor- und Schwefelsäure in Berührung mit Alkohol Statt; denn diese Säuren bilden nicht nur Aether, oder sie bilden keinen, je nachdem sie concentrirt oder verdünnt sind: sondern die Aether-Erzeugung ist auch in beiden Fällen auf das innigste gebunden an Bildung eigenthümlicher Säuren. Ich werde auf diesen letztern Punct zurückkommen am Schlusse meiner Denkschrift, und gehe direct zur Darstellung und zu den Eigenschaften der Phosphorweinsäure und der phosphorweinsauren Salze über.

Phosphorweinsaure Salze.

Man macht ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol von 95 Centesimalgraden und von 100 Grm. Phosphorsäure von der Consistenz eines dicken Zuckersaftes; man erhält dieses Gemeng einige Minuten lang in einer Temperatur von 60 bis 80°; nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem Sieben- bis Achtfachen seines Volums Wasser; man neutralisirt es mit möglichst fein gepulvertem Baryt; man bringt sodann die Flüssigkeit ins Kochen, um den Ueberschuss des Alkohols zu verflüchtigen, lässt sie bis auf 70° abkühlen und filtrirt. Nach dem Erkalten erhält man ein sehr schönes weisses Salz, welches sich gewöhnlich in Form sechseckiger Tafeln absetzt. Diess ist

Phosphorweinsaurer Baryt. Hat man dieses Salz einmal erhalten, so kann es leicht zur Darstellung der übrigen phosphorweinsauren Salze und der Phosphorweinsäure angewandt werden.

Es ist weiss, geruchlos und von angenehmem Geschmacke, salzig und bitterlich zugleich, wie alle löslichen Barytsalze. An der Luft efflorescirt es, aber äusserst

langsam. In Alkohol und Aether ist es unlöslich; es wird davon augenblicklich aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen.

Seine Löslichkeit in Wasser ist in sofern merkwürdig, als sie nicht wächst im Verhältnisse der Temperatur-Erhöhung, wie fast bei allen übrigen Körpern der Fall ist; ihr *Maximum* tritt ungefähr bei 40° ein, sowohl über als unter dieser Grenze schlägt sich ein Theil des Salzes aus der Lösung nieder.

Tafel der Löslichkeit des phosphorweinsauren Baryts in Wasser.

100	Theile	Wasser	lösen bei	0°	3,40	Theile
100	—	—	—	5°	3,30	—
100	—	—	—	20°	6,72	—
100	—	—	—	40°	9,36	—
100	—	—	—	50°	7,96	—
100	—	—	—	55°	8,87	—
100	—	—	—	60°	8,08	—
100	—	—	—	80°	4,49	—
100	—	—	—	100°	2,80	—

Das Salz, welches sich bei 100° aus der wässerigen Auflösung niederschlägt, ist nicht wasserleer, sondern enthält die nämliche Wassermenge, wie das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte.

Der phosphorweinsaure Baryt krystallisirt in verschiedenen Formen, die sich alle ableiten lassen von einem sehr kurzen Prisma, dessen Basis ein schiefwinkeliges Parallelogramm ist.

Ich habe folgende Formen bemerkt:

1) die primitive; (Taf. IV. Fig. 1.)
2) die nämliche mit bedeutender Vergrösserung einzelner Flächen; (Fig. 2.)
3) sechseckige Tafeln von der Form wie in Fig. 3. 4. 5 und 6.

Die Winkel konnten nicht gemessen werden, weil die Krystallblättchen zu dünn sind und ihre Flächen nicht genug Licht reflectiren.

Der Wirkung der Wärme unterworfen, verliert der phosphorweinsaure Baryt sein Krystallisationswasser, welches 30 p. C. seines Gewichtes beträgt, und

nimmt einen perlmutterartigen Glanz an. Nur kurz vor dem Dunkelrothglühen fängt es erst an sich zu zersetzen und liefert dann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, kaum merkliche Spuren von Alkohol und Aether und einen aus neutralem phosphorsauren Baryt und fein zertheilter Kohle bestehenden Rückstand. Süsses Weinöl und Phosphorwasserstoffgas kommen durchaus nicht vor unter diesen Producten.

Wenn der phosphorweinsaure Baryt ein neutrales Salz wäre, wie der schwefelweinsaure, so würde er beim Glühen entweder Phosphor oder Phosphorwasserstoffgas liefern, weil dann eine Wechselwirkung zwischen dem Alkohol und dem Säureüberschusse des unter diesen Umständen gebildeten zwiefach phosphorsauren Baryts eintreten würden; diess geschieht indessen nicht in Folge der basischen Natur des Salzes, in welchem sich genau die zur Sättigung des ganzen Phosphorsäuregehalts und zur Bildung eines neutralen Phosphats erforderliche Menge Baryt befindet. Auf den schwarzen Rückstand gegossenes Wasser zieht keine lösliche Materie aus; es afficirt die Reagenspapiere durchaus nicht und man nimmt keine Spur von entwickeltem Phosphorwasserstoffgase wahr, was die Abwesenheit des Phosphorbaryums im Rückstand ausser Zweifel setzt.

Salpetersäure, kalt mit dem phosphorweinsauren Baryt in Berührung gesetzt, macht ihn opalisirend; Phosphorweinsäure und salpetersaurer Baryt werden erzeugt, die sich leicht durch Alkohol trennen lassen, in welchem dieses Salz unlöslich ist.

Dasselbe Phosphovinat liefert, ausgetrocknet und mit kohlensaurem Kali erhitzt, keinen Alkohol, wie das schwefelweinsaure Salz nach *Wöhler* und *Liebig*. Das Gemenge zersetzt sich nicht und fängt erst kurz vor dem Dunkelrothglühen an sich zu schwärzen, ohne dass die Gegenwart des kohlensauren Kalis auf diese Erscheinung von Einfluss ist.

Folgende Salze: *Manganchlorür*, *Eisenchlorür* und *chlorid*, *Nickel-*, *Platin-*, *Kupfer-* und Goldchlorür

werden aus ihren wässerigen Lösungen nicht gefällt durch den phosphorweinsauren Baryt; dagegen bildet derselbe mehr oder minder reichliche Niederschläge in den Lösungen der *Zinnoxydul-*, *Quecksilber-*, *Silber-*, *Blei-* und *Kalksalze.* Alle in dieser Weise durch Wechselzersetzung dargestellten phosphorweinsauren Salze lösen sich in den verdünnten Säuren. Die im Wasser löslichen phosphorweinsauren Salze, wie die mit *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* und *Magnesia* lassen sich sehr leicht durch Wechselzersetzung des phosphorweinsauren Baryts mit den schwefelsauren Salzen dieser verschiedenen Basen erhalten.

Das *phosphorweinsaure Kali* krystallisirt sehr schwierig und zu undeutlich, um die Form, welche es dabei annimmt, bestimmen zu können; es desliquescirt im hohen Grad und schmilzt leicht in seinem Krystallwasser.

Dasselbe lässt sich vom *phosphorweinsauren Natron* sagen.

Das *Kalk*salz enthält 4 MG. Krystallwasser. Es ist sehr wenig löslich und fällt in Gestalt kleiner, ungemein glänzender und glimmerartiger Blättchen nieder, wenn man phosphorweinsauren Baryt zu salpetersaurem oder salzsaurem Kalke setzt. In mit Essig oder mit Phosphorweinsäure angesäuertem Wasser löst es sich leicht auf.

Der *phosphorweinsaure Strontian* krystallisirt schwierig, ist, wie das Barytsalz, in heissem Wasser minder löslich, als in lauem, enthält eine nicht genauer bestimmte Quantität von Krystallwasser, und wird vom Alkohol aus seiner wässerigen Lösung niedergeschlagen.

Das *phosphorweinsaure Silber* ist in Hinsicht seines Ansehens und seiner geringen Löslichkeit im Wasser dem Kalksalz ähnlich und lässt sich leicht erhalten durch Wechselzersetzung des salpetersauren Silbers mit phosphorweinsaurem Baryt. Es enthält Krystallwasser.

Das *Bleisalz* ist das unlöslichste von allen und fällt im wasserleeren Zustande nieder.

Von allen diesen Salzen habe ich nur zwei analysirt, nämlich das *Baryt-* und das *Bleisalz.*

5,908 krystallisirten *phosphorweinsauren Baryts* wurden durch Austrocknen bei 120° auf 4,126 reducirt.

1,775 verloren in einem zweiten Versuche 0,550 Wasser.

Das Mittel giebt

30,575	Wasser,
69,425	Salz.
100,000	

5,000 des trockenen Salzes mit Salpetersäure zerlegt und in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt lieferten 4,140 phosphorsauren Baryt.

Anderseits lieferten 5 Grm. desselben wasserleeren Phosphovinats, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 4,308 schwefelsauren Baryt.

Die Zahlen 4,140 und 4,308 verhalten sich zu einander, bis auf die letzte Decimalstelle, wie das Mischungsgewicht des neutralen phosphorsauren Baryts zu dem des schwefelsauren. Daraus folgt, dass im phosphorweinsauren Baryt Phosphorsäure und Baryt genau in den zur Bildung eines neutralen phosphorsauren Salzes erforderlichen Verhältnissen vorhanden sind.

Die Analyse der organischen Substanz dieses Salzes wurde mit dem trefflichen Apparate des Herrn Professors *Liebig* angestellt. Sie ist unendlich leichter ausführbar als die des schwefelweinsauren Baryts, welcher sich schwierig mit dem Kupferoxyde mengen lässt, eine teigige Masse damit bildet, und jederzeit schwefelige Säure ausgiebt, man mag machen was man will. Ich habe diese Analyse sehr viel Mal wiederholt und habe jederzeit genügende Resultate erhalten.

	Salz	Kohlensäure	Wasser
1. Vers.	1,956	0,639	0,390
2. —	3,000	1,002	0,719
3. —	3,244	1,085	0,673

Das Mittel giebt 9,166 Kohlenstoff und 2,266 Wasserstoff für 100 Theile des Phosphovinats. Es besteht demnach aus

82,800 neutralem phosphorsauren Baryt,
9,166 Kohlenstoff,
2,266 Wasserstoff,
5,768 Sauerstoff.
100,000

welche Zahlen in Mischungsgewichten ausgedrückt entsprechen $2\,Ba\,O + P^2\,O^5 + H^{12},35 + C^4,06 + O,95$; was so nah, als sich nur irgend wünschen lässt, mit nachstehender Formel zusammentrifft:

$$2\,Ba\,O + P^2\,O^5 + 12\,H + 4\,C + 2\,O$$

Da $(H^4\,C^2 + H^2\,O)$ ein Mischungsgewicht Alkohol repräsentirt, so würde der phosphorweinsaure Baryt auch als ein anderthalb-basisches Salz, in welchem die Phosphorsäure von 2 MG. Baryt und 2 MG. Alkohol gesättigt seyn würde, betrachtet werden können.

Das Krystallwasser dieses Salzes entspricht, nach den beiden vorhin angeführten Versuchen, 12 MG.

Die Analyse des *schwefelweinsauren Bleis* wurde nach derselben Methode ausgeführt

5 Grm. lieferten neutrales phosphorsaures Blei = 4,134
4 Grm. - Kohlensäure = 1,135 und Wasser = 0,655
4 Grm. - Kohlensäure = 1,118 und Wasser = 0,648

Diese Versuche führen auf folgende Zusammensetzung:

1 MG. neutrales phosphorsaures Blei,
2 — Alkohol,
1. — Phosphorsäure.

Die Formel ist:

$$2\,Pb\,O + 2\,(H^4\,C^2 + H^2\,O) + P^2\,O^5.$$

Die phosphorweinsauren Salze sind mithin Doppelsalze, in welchen 2 MG. der unorganischen Base und 2 MG. Alkohol mit *einem* MG. Phosphorsäure verbunden sind. Da nun 2 MG. Alkohol ein Aequivalent sind für 1 MG. eines unorganischen Oxydes, so würde die Phosphorsäure das Zwiefache, d. h. 4 MG. Alkohol erfordern, um ein neutrales Salz damit zu bilden. Hieraus folgt, bei Annahme, der Alkohol spiele in den phosphorweinsauren Salzen die Rolle einer Base, oder eines elektropositiven Körpers, dass diese Salze als anderthalb-basische betrachtet werden müssen, und die darin enthaltene Säure als zwiefach-phosphorsaurer Alkohol, dessen Formel

$$2\,(H^4\,C^2 + H^2\,O) + P^2\,O^5.$$

(Beschluss folgt.)

Anhang.

1. *Preisfrage der mathematisch-physikalischen Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg*).*

(Bekannt gemacht in ihrer öffentlichen Sitzung d. 29. December 1832 / 10. Januar 1833.)

Die Versuche der Herren *Gay-Lussac* und *Thénard* über das Verhalten des Potassium im Ammoniakgase haben einen Körper kennen gelehrt, der mit dem Namen *olivenfarbene Substanz des Kaliums* bezeichnet wird. Die Versuche der französischen Chemiker entscheiden nicht über die Zusammensetzung dieses Körpers, zumal da sie mit denen von *Humphry Davy* nicht übereinstimmen. Die Akademie verlangt daher mit möglichster Genauigkeit angestellte Versuche über die Zusammensetzung der *olivenfarbenen Substanz des Kaliums.* Der Abhandlung muss eine kurze Zusammenstellung der Versuche *Gay-Lussac's* und *Thénard's* und der Versuche *Humphry Davy's* vorangehen. Auch wird man berücksichtigen, was im 2ten Bande der französischen Ausgabe der Chemie von *Berzelius* über diesen Gegenstand gesagt ist**).

Nachdem die Verfasser der Bewerbungschriften die Zusammensetzung des obenerwähnten Körpers quantitativ ausgemittelt haben werden, haben sie sich zu bemühen, so viel als thunlich, die Art und Weise der Zusammensetzung aus Versuchen zu folgern.

Die Bewerbungsschriften können in russischer, deutscher, französischer oder lateinischer Sprache abgefasst seyn und müssen von den anonymen Verfassern „an den beständigen Secretär der Akademie" vor dem 1. August 1834 eingesandt werden. Der Preis beträgt 100 holländische Ducaten und wird in der am 29. December des Jahres 1834 zu haltenden öffentlichen Sitzung zuerkannt

*) Durch den beständigen Herrn Secretär der k. k. Akademie eingesandt. *D. H.*

**) In der Sitzung des französischen Instituts vom 5. Novbr. 1832 zeigte Herr *Despretz* an, er habe die Entdeckung gemacht, dass der Stickstoff sich direct mit dem Eisen und Kupfer verbinde. Der Stickstoff, dessen er sich bediente, war durch Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor, oder durch Zerlegung des Stickstoffoxydes mit Eisen oder Kupfer erhalten worden. In dem einen, wie im andern Falle war das mit dem Metall in Berührung tretende Gas trocken und vollkommen frei von allen fremdartigen Beimischungen. „Diess ist," sagt Herr *Despretz*, „wie ich glaube, das erste Beispiel einer auf directem Wege dargestellten, d. h. einer lediglich durch die Kräfte ihrer Elemente bestimmten, Stickstoff-Verbindung." (*Journ. de Chim. méd.* Jan. 1833. S. 48.) D. H.

werden. Die gekrönte Abhandlung ist Eigenthum der Akademie und wird auf deren Kosten gedruckt. Die übrigen Abhandlungen, deren Verfasser unbekannt bleiben, werden auf Verlangen zurückgeliefert.

2. *Preisfragen der Société de Pharmacie zu Paris für das Jahr* 1834 *).

„Die Familie der Solaneen," heisst es in dem Programm, „ist eine von denjenigen, welche am meisten die Aufmerksamkeit der Chemiker zu fesseln verdient, der noch so unbestimmten Natur jener Grundstoffe wegen, denen man mit Grunde die oft tödtliche Wirkung einer grossen Anzahl derselben zuzuschreiben hat; die Gesellschaft war daher der Meinung, dass sie der Heilkunst einen nützlichen Dienst leisten werde, wenn es ihr, durch Anregung chemischer Untersuchungen über diesen Gegenstand, gelänge, unseren Kenntnissen in dieser Beziehung einen höhern Grad der Vollkommenheit zu verschaffen."

Nach einer kurzen Uebersicht dessen, was bisher über das *Solanin*, *Atropin*, *Daturin*, *Hyoscyamin* und *Nicotin* bekannt geworden, (natürlich ohne Rücksicht auf die neuesten Arbeiten von *Geiger* über einige dieser Alkaloïde) und Hervorhebung einiger Zweifel und Widersprüche gegen mehrere dieser Angaben, heisst es weiter:

„Alles vereinigt sich daher zur Erweckung des Wunsches, dass neue Untersuchungen die Ungewissheit entfernen möchten, welche noch obwaltet in Hinsicht auf die Existenz oder die Natur der eben besprochenen alkaloïdischen Grundstoffe. Die *Société de Pharmacie* empfiehlt daher den französischen und ausländischen Chemikern nachstehende Aufgabe:"

„Die Natur und die Charaktere der alkaloïdischen Grundstoffe aus der Familie der Solaneen zu bestimmen."

„Die Abhandlungen und hinreichend grosse Proben der Producte, um die Hauptresultate verificiren zu können, müssen an Herrn *Robiquet*, Generalsecretär der Societät, vor dem 1sten April 1834 übersandt werden. Jede Abhandlung muss mit einer Devise versehen seyn, welche versiegelt den Namen des Verfassers enthält. Der Preis besteht in einer Medaille von 1000 Fr. an Werth."

Zweite Preisfrage.

„Die Societät setzt einen andern Preis von 500 Fr. auf die beste Analyse einer Pflanze oder eines Pflanzentheiles von anerkannter medicinischer Wirksamkeit. Die erforderlichen Formalitäten und der Termin der Bewerbung sind die nämlichen, wie bei der ersten Preisfrage."

*) Im Auszug aus dem *Journ. de Pharm.* Jan. 1833. S. 54—56.

Galvanismus.

Zur Theorie der galvanischen Kette,

von

G. S. Ohm.

Herr Professor *Fechner* hat in dieser Zeitschrift (1833. Bd. VII. S. 127) seine Meinung in Betreff der Erörterungen, welche ich in derselben Zeitschrift (Bd. III und IV.) niedergelegt habe, abgegeben. Da durch Herrn *Fechner's* Einwürfe nicht die Thatsachen, an denen ich meine Erörterungen fortgeführt habe, angefochten worden sind, so würde ich mich nicht verpflichtet fühlen, dagegen meine Stimme zu erheben, indem der Thatbestand nach wie vor derselbe bleibt, und ich, bei der heutigen wissenschaftlichen Geschäftigkeit, in solcher Angelegenheit doch wohl noch auf die Theilnahme irgend eines Dritten rechnen darf, zumal jetzt, wo Herrn *Fechner's* Arbeiten das Interesse an dem Gegenstande so sehr gehoben haben. Allein ich bin bei Durchlesung jener Einwürfe auf mehrere Stellen gestossen, die mich befürchten lassen, dass ein Missverständniss, welches vielleicht auch auf einen andern Leser sich übertragen könnte, den Hauptantheil an ihrem Daseyn hat, so dass ich nicht umhin kann, noch einige Worte meinen früheren Aeusserungen nachzuschicken, um dadurch wo möglich einer Verwirrung der Ansichten vorzubeugen, zu welcher der fragliche Punct nur gar zu leicht Gelegenheit darbietet. Es ist mir lieb, den Sinn von Worten, die nichts als eine vorurtheilsfreie Prüfung entgegengesetzter Ansichten herbei zu führen beabsichtigten, jetzt durch Thatsachen aufhellen zu können, die Herrn

Fechner's seitdem erschienenen Massbestimmungen, auf welche unsere Literatur mit Stolz hinweist, in sich enthalten.

Herr *Fechner* sagt an dem gedachten Orte (S. 128): „Ich kann die aus meinen Versuchen gezogenen Folgerungen bis jetzt keineswegs durch *Ohm's* Gegenerörterungen für entkräftet ansehen.“ „Dieses würde nur dann der Fall seyn, wenn ich die Unanwendbarkeit des von mir zum Masse der galvanischen Wirkungen für die betrachteten Umstände gewählten Verfahrens wirklich anerkennen könnte; ist jedoch das Verfahren an sich zulässig und mittelst desselben richtig beobachtet worden: so scheint mir, es lassen diese Versuche keine andere Deutung zu, als ich ihnen gegeben habe, da diese Deutung ja im Grunde nur der Ausspruch der beobachteten Thatsachen selbst, mit Anwendung einer bequemen Benennung dafür ist.“ Und in der Note selbst heisst es: „Wenn *Ohm's* Ansicht die richtige ist, so sind meine Beobachtungen nicht blos ein wenig, sondern ganz falsch; denn die Differenz, um die es sich zwischen uns handelt, ist zu gross, um durch leichte Irrthümer der Versuche gedeckt zu werden.“ In diesen Sätzen sprechen sich Gedanken aus, welche die Kluft zwischen dem, was ich sagen wollte, und der Art, wie es aufgefasst worden ist, ganz offen aufdecken; daher schicke ich noch folgende Erläuterungen nach.

Herrn *Fechner's* Versuche haben dargethan, dass, um die Erscheinungen in der hydroëlektrischen Kette unter allen Umständen gehörig repräsentiren zu können, man im Zähler derjenigen Formel, welche ich für unveränderliche (nicht wogende) Ketten aufgestellt habe, eine Verminderung (wenigstens zuweilen), im Nenner hingegen immer eine Vermehrung (die in den verschiedenen Perioden der Wirkung verschieden und in späteren Perioden oft sehr gross ausfallen kann) anzubringen habe. Gegen dieses Ergebniss der Versuche, welches, wie ich glaube, deren allgemeinster und reinster Ausdruck ist, habe ich nie einen Zweifel erhoben, und

werde auch nie einen erheben, weil ich von ihm zu viel eigene thatsächliche Beweise in Händen habe. Wie gross auch jene Unterschiede sich zeigen, ich setze darum in die volle Richtigkeit der *Fechner*'schen Versuche auch nicht den geringsten Zweifel, denn ich habe sie mit meinen eigenen Augen in nicht geringerer Stärke wahrgenommen; ja, was noch mehr sagen will, jene Unterschiede sind mir durchaus nöthig, wenn ich nicht in Widerspruch mit meinen eigenen Worten gerathen will. Ich sehe mich gezwungen, diesen Punct noch schärfer hervorzuheben, als es bisher geschehen ist, weil eine andere Aeusserung *Fechner's* in einer späteren Note es dringend zu erfordern scheint; daher mag noch folgende Erklärung hier ihre Stelle finden.

Wenn man *nach meiner eigenen Weise* die Erscheinungen an der hydroëlektrischen (wogenden) Kette der Berechnung unterwerfen wollte, so müsste es nach den Formeln geschehen, die ich für diesen Fall in dem Anhange zu meiner „galvanischen Kette" gegeben habe. Diess ist aber von Herrn *Fechner* nirgends geschehen, und daran hat er ganz wohl gethan, indem jener Anhang fast Schritt vor Schritt in sich selber Misstrauen setzt; aber nichts desto weniger bleibt bleibt es wahr, dass Herr *Fechner* meine Vorschrift, jene Erscheinungen zu berechnen, verlassen, und sich seine eigene, unmittelbar aus den Beobachtungen geschöpfte, gebildet hat. Dieser Umstand thut aber meiner Theorie keinen Eintrag, vielmehr kommt er ihr nicht wenig zu Statten, da Herr *Fechner* seinerseits genau bei derjenigen Berechnungsform stehen geblieben ist, mit welcher jener Anhang abschliesst. In der That, jener Anhang schliesst (S. 244) in folgender Weise: „so erhält man

$$s' = s - \frac{\varphi\lambda}{L}(s' + \psi\omega\alpha),$$

eine Gleichung, deren Gestalt recht dazu geeignet ist, die Natur der durch die chemische Umwandlung herbeigeführten Aenderung des Stroms im Allgemeinen anzudeuten,

und deren Aussagen mit den vielen Erfahrungen, die ich über das Wogen der Kraft in der Hydrokette gemacht, und nur zum kleinsten Theile mitgetheilt habe, recht gut zusammen stimmen." — Löst man aber diese Gleichung nach der Grösse S' auf, so findet man:

$$S' = \frac{LS - \varphi\lambda\psi\omega\alpha}{L + \varphi\lambda},$$

und diese geht, weil $S = \frac{A}{L}$ ist, (Anhang S. 239) über in:

$$S' = \frac{A - \varphi\lambda\psi\omega\alpha}{L + \varphi\lambda}.$$

In dieser Gleichung stellt S' die Grösse des Stromes in der dem Wogen unterworfenen Kette vor, A die ursprüngliche elektromotorische Kraft, L den Gesammtwiderstand, wie er aus dem Leitungsvermögen der einzelnen Theile sich bestimmen lässt; φ, λ, ψ, ω, α aber bezeichnen Grössen, welche hauptsächlich von der Natur der Flüssigkeit abhängig sind. Man sieht hieraus, dass auch ich jene Verminderung im Zähler und Vermehrung im Nenner, auf welche Herr *Fechner* im Laufe seiner Beobachtungen gestossen ist, nachgewiesen und als in der Erfahrung gegründet anerkannt habe. Herrn *Fechner's* nicht genug zu rühmende Massbestimmungen geben mir den Muth dazu, einige Stellen meiner Schrift hier wieder aufzufrischen *), und, wenn die literarische

*) S. 9 steht: „Ich kann in meiner Lage nichts weiter für ihn (den Anhang) thun, als ihn gutherzigen Menschen mit der Wärme eines Vaters zu empfehlen, der, von blinder Affenliebe nicht bethört, sich daran begnügt, auf das freie, offene Auge, womit sein Kind arglos die arge Welt anguckt, hinzudeuten." — Und S. 75 steht: „Was hingegen jene Modification galvanischer Ketten betrifft, die durch eine, von dem Strome zunächst ausgehende, und sodann auf ihn selbst wieder zurück wirkende, chemische Umwandlung der Kette veranlasst wird, so habe ich ihr in dem Anhang eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet." „Der darin eingehaltene Gang stützt sich auf eine sehr grosse Menge über den Gegenstand angestellter Versuche, deren Mittheilung ich aber darum unterlasse, weil

Sitte diess zulässt, die Versicherung hinzuzufügen, dass jene Stellen nicht die Rolle einer gemeinen captatio benevolentiae zu übernehmen beauftragt waren.

Also nicht die Aenderungen, welche Herr *Fechner* bei der Berechnung seiner Versuche anzubringen sich veranlasst sah, sind es, die ich bestreite, damit bin ich völlig einverstanden. So wie er aber weiter geht und behaupten will, dass die Aenderung im Zähler desswegen, weil sie den Zähler angeht, auf eine Aenderung in der elektromotorischen Kraft sich beziehen müsse, und dass die Aenderung im Nenner blos darum, weil sie im Nenner vorfällt, eine Aenderung im Widerstand anzuzeigen habe: so läuft er, meiner Ansicht nach, Gefahr, den Ausspruch von Thatsachen in eine willkürliche, durch Nichts begründete Meinung zu verkehren; denn ich sehe nicht ein, warum nicht eben so gut die Aenderung im Nenner aus einer Aenderung der elektromotorischen Kraft, und die Aenderung im Zähler aus einer Abänderung des Leitungswiderstandes sollte hervorgehen können. Ob die eine, oder die andere, oder vielleicht irgend eine dritte Deutung die richtige sey, muss auf jeden Fall durch andere, und von den vorigen ganz verschiedene Aussprüche von Thatsachen erst noch entschieden werden; denn zur gründlichen Erkenntniss der Natur ist eine richtige Deutung von quantitativen, zuverlässigen Bestimmungen eben so sehr erforderlich, als es diese Bestimmungen selber sind. Gegen die von Herrn *Fechner* seinen Versuchen untergelegte Deutung nun sind meine Erörterungen gerichtet, nicht gegen die vermeintliche Abweichung seiner Rechnungsweise von meinen

sie einer weit grössern Bestimmtheit fähig zu seyn scheinen, als damals die Nichtberücksichtigung mancher dabei einwirkenden Elemente mir gestattete, deren Erwähnung ich aber hier für nöthig erachte, damit die sich selber stets beweisende Weise, womit ich in dem Anhange vorwärts schreite, und die ich der Wahrheit schuldig zu seyn glaubte, nicht etwa die Theilnahme, mehr als billig ist, dadurch von sich abziehe."

Formeln, und was ich gesagt habe, ist nicht aus der Luft gegriffen, sondern von meinen Erfahrungen mir an die Hand gegeben. Die festeste, nicht durch ein eiteles Raisonnement gebildete, sondern von beobachteten Thatsachen, langsam zwar, aber unwiderstehlich, hervorgerufene Ueberzeugung, hat mir jene Einreden in die Feder dictirt; indessen ob die Natur der Sache dazu zwingt, oder ob blos meine individuelle Auffassungsweise sich dazu verleiten liess, diess kann ich um so mehr auf sich beruhen lassen, als ich mit jenen Einreden zugleich sichere Mittel angezeigt zu haben glaube, wodurch jeder Naturforscher mittelst einiger Versuche sich sein eigenes Urtheil bilden kann. Was könnte es auch viel nützen, wollte ich bestimmte Zahlen für mich sprechen lassen? Darum mag man mir es schon gestatten, den Weg zu gehen, den ich für den bessern halte, wenn er gleich der längere ist. In der Lehre vom Galvanismus, wie sie war, muss sich manches Vorurtheil erst noch allmälig ablösen, bevor die Wahrheit sich wird Platz verschaffen können.

Obwohl ich nirgends gegen die Richtigkeit der *Fechner*'schen Versuche, da wo sie einigermassen zu erheblichen Differenzen führen, aufgetreten bin, so habe ich doch allerdings gegen solche Folgerungen aus ihnen mein Bedenken geäussert, die sich auf so geringe Unterschiede stützen, dass man sie mit Fug als innerhalb der Grenze des möglichen Beobachtungsfehlers liegend ansehen kann. Herr *Fechner* schien mir auf die Untrüglichkeit seiner Versuche innerhalb gar zu enger Grenzen unbedingtes Vertrauen zu setzen, und diese meine Meinung hat durch seine seitdem erschienenen Massbestimmungen, deren hohen Werth ich desswegen keineswegs verkenne, eine neue Stärke erlangt. Da der Gewinn, den die Wissenschaft aus dergleichen Versuchen sich holen kann, hauptsächlich von der Art und Weise abhängt, wie sie sich derselben bedient, so glaube ich ihr einen Dienst zu leisten, wenn ich den Sinn und Umfang meiner Zweifel aus Herrn *Fechner's* eigenen Versuchen fest zu stellen mich anschicke. Zu dem Ende gehe ich von der Betrachtung eines Versu-

ches aus, der sich in den Massbestimmungen S. 175 (Versuchsreise 96. K. c.) vorfindet, und den Einfluss des Wogens auf die zu nehmenden Masse am besten zu erkennen giebt.

Als der Kreis der Kette abwechselnd mit einer 55fachen (55 *l*) und der einfachen (1 *l*) Drahtlänge geschlossen erhalten wurde, gab die Beobachtung folgende Resultate:

	55 *l*.	1 *l*.	55 *l*.	1 *l*.	55 *l*.
0 Min.	25 +	14,5	27	16 —	29
	51 —	29	54	32	56,5
	76 —	44	80	49	84
	101	59	106 +	66	111
	126	75	132 +	83	137
	151	90	159	101	164
	176	106	185	119	192
		122		136	
		138 +		154	
		155			
5 Min.	126	90	129 +	96	133
10 —	126	91	129 —	—	132
15 —	126	—	128	101	131,5
30 —	126	—	129	—	—

Die unter den Drahtlängen (55 *l* und 1 *l*) stehenden Zahlen geben die Schwingungszeiten an, welche unter 0 Min. zu den respective 4, 8, 12 u. s. f. ersten Oscillationen, bei 5, 10, 15 und 30 Min. hingegen zu 20 dort stattgefundenen Oscillationen erforderlich waren. Ein den Zahlen angehängtes + oder — Zeichen giebt zu erkennen, dass die Zeit etwas grösser oder kleiner beobachet worden ist, als die Zahl anzeigt, ohne dass dieser Unterschied als Bruchtheil einer Einheit näher bestimmt worden ist. Die den Zahlen zu Grunde liegende Zeiteinheit ist $\frac{3}{7}$ einer Secunde.

In der ersten zu 55 *l* gehörigen Beobachtungscolumne findet man bei 5, 10, 15 und 30 Minuten stets genau 126 Zeittheile zu 20 Oscillationen erforderlich. Auf dieselbe Zahl 126 stösst man bei den 20 ersten Oscillationen unter 0 Min.; auch wenn man mit Weglassung der 4 er-

sten die 20 folgenden nimmt. Nur in dem einen Falle, wenn man mit Weglassung der ersten 8 Oscillationen die 20 folgenden nimmt, findet man die Zahl 125 +. Es lässt sich kaum je ein stärkerer Erfahrungsbeweis für die Constanz der Wirkung während dieser halben Stunde erwarten. Die Voraussetzung einer völligen Constanz giebt aber für die unter 0 Min. stehenden Zahlen folgende:

25,2; 50,4; 75,6; 100,8; 126; 151,2; 176,4.

Diese Zahlen weichen von den beobachteten nur an einer einzigen Stelle um etwa $\frac{1}{2}$ Zeittheilchen ab; ich glaube nicht, dass man desshalb die Annahme einer völligen Constanz schlechthin verwerfen könne. So wie sich hier eine Beständigkeit der Wirkung auf das Deutlichste geltend gemacht hat, so spricht sich in der nächsten zu 55 *l* gehörigen Beobachtungsspalte ein unverkennbares Ansteigen der Wirkung aus. Gesetzt nun, es hätte ein dritter Beobachter gefunden, dass die Zahlen, worin sich dieses Ansteigen ausspricht, eine arithmetische Reihe bilden, unter welcher Voraussetzung die dort beobachteten Zahlen etwa folgende:

$27\frac{1}{3}$; $53\frac{2}{3}$; 80; $106\frac{1}{3}$; $132\frac{2}{3}$; 159; $185\frac{1}{3}$

vorzustellen hätten, so könnte, nach meiner Meinung, diesem Beobachter der eine Unterschied von wieder ungefähr $\frac{1}{2}$ Zeittheil nicht als ein untrüglicher Gegenbeweis entgegengestellt werden. Ich halte es für gleich gefährlich, im ersten Fall aus dem sehr geringen Unterschied im Isochronismus der ersten und der folgenden 4 Oscillationen mit Bestimmtheit auf eine Aenderung in der Wirkung zu schliessen, als im andern Fall aus dem scheinbaren Isochronismus der Oscillationen die völlige Beständigkeit der Wirkung abzulesen. Wo ich Zweifel in die absolute Richtigkeit von Herrn *Fechner's* Versuchen setze, betreffen diese nirgends grössere Abweichungen, als die angezeigten sind, und ich glaube nicht, damit der Kunst und Sorgfalt des Experimentators zu nahe getreten zu seyn. Ich will die Gefahr, der man sich aussetzt, wenn man so unerheblichen Differenzen einen zu grossen Werth beilegt, *durch ein* aus Herrn *Fechner's* Versuchen entnommenes

Beispiel recht anschaulich zu machen versuchen. Dazu wähle ich die in den Massbestimmungen (S. 81) befindliche Versuchsreihe 58. *A* aus, bei welcher sich Herr *Fechner* in folgender Weise ausspricht: „Diese Werthe scheinen sich nicht wohl anders repräsentiren zu lassen, als wenn man sie drei verschiedenen Wirkungszuständen beimisst.“ Dann nimmt er in die Berechnung drei verschiedene Werthe, sowohl für die elektromotorische Kraft, als für den Widerstand des Uebergangs, auf, und zwar für erstere die: 68,0; 81,3; 102, und für letztern die: 3,29; 6,21; 27,9, und erhält so Zahlen, die den beobachteten ziemlich gut genügen. Sucht man zu den von ihm berechneten Kräften die entsprechende Zahl der Zeittheile auf *), so findet man, dass die Summe aller Abweichungen von den beobachteten Zahlen 3,11 Zeittheile beträgt, so dass also die Summe aller über 21 Beobachtungen vertheilten Beobachtungsfehler 1¼ Secunde betrüge. Ich habe dieselbe Versuchsreise mit den unveränderlichen Elementen $A = l$, $l = 0{,}0122$, $d = 0{,}0528$, $w = 0{,}0581$ berechnet, und Resultate erhalten, in welchen die Summe aller als absolut betrachteten Fehler 7,01 Zeittheile, also auf 21 Beobachtungen ungefähr 3 Secunden betrüge. Dabei findet sich unter den einzelnen Abweichungen nach Herrn *Fechner's* Rechnungsweise eine, die grösser ist, als die grösste unter den meinigen, und keine der bei mir auftretenden Differenzen beträgt über ¾ Zeittheil, d. h. keine setzt einen Beobachtungsfehler von mehr als ⅓ Secunde voraus. Der Unterschied zwischen der Summe der positiven und negativen Differenzen ist bei mir + 0,65 Zeittheil, bei Herrn *Fechner* — 1,21 Zeittheil. Erwägt man hierbei, dass Herr *Fechner* um einen an sich so unerheblichen Beobachtungsfehler zu vermindern, 4 neue

*) Diese Reduction der berechneten Zahlen auf die *unmittelbar* wahrgenommenen ist bei der *Fechner*'schen Versuchsweise nicht genug anzuempfehlen, weil man sonst immer nur ein höchst verzerrtes Bild der Sache vor Augen haben wird, wie ich schon an einem andern Ort auseinander gesetzt habe.

Hülfsgrössen von verhältnissmässig grossem Umfang in die Rechnung einzuführen gezwungen war: so wird man sich nicht wundern können, wenn ich so sehr darauf bestehe, dass auf Folgerungen, deren Prämissen sich fast ganz in dem möglichen Beobachtungsfehler verlieren, nicht mit allzugrosser Sicherheit gebaut werden möge; man wird bei einigem Nachdenken meine gute Absicht hierbei nicht wohl verkennen können.

Diese Aufforderung zu möglichster Vorsicht in dergleichen Fällen wird aber noch dringender geboten, wenn sich in der Art, wie die Versuche angestellt worden sind, an sich schon, wenn auch wieder eben so kleine Unsicherheiten nachweisen lassen. Dass aber die *Fechner*sche Versuchsweise, namentlich da, wo sie die Wirkungen der Kette in einer spätern Periode untersucht, nicht völlig frei von solchen Unsicherheiten ist, davon geben die Massbestimmungen an vielen Orten die beste Rechenschaft. Um die Quelle dieser Unsicherheiten recht deutlich wahrzunehmen, braucht man blos den vorhin mitgetheilten Versuoh 96. K. c. näher zu zergliedern. — Nach vorgenommenem Wechsel in der Leitung gab 55 *l* während der ersten 4 Oscillationen 27 Zeittheile, 5 Minuten später waren aber zu 4 Oscillationen nur noch 25,8 Zeittheile erforderlich; beim zweiten Wechsel waren zu den 4 ersten Oscillationen 29 Zeittheile erforderlich, 5 Minuten später aber nur noch 26,6. Man sieht hieraus, dass man ein Paar Zeittheile mehr oder weniger findet, je nachdem man die zu 4 Oscillationen erforderliche Zeit gleich im Anfange des geschehenen Wechsels oder 5 Minuten später aufsucht, und dieser Unterschied ist offenbar nur dem Wogen der Kette, nicht einer progressiven Verschlechterung der Wirkung zuzuschreiben, weil die Kraft mit der Zeit zugleich zu-, nicht abnimmt. Bei Versuchen, wie der in Rede stehende ist, bringt dieser Umstand freilich keinen Nachtheil, eben weil er Gegenstand derselben ist. Wenn aber, wie bei den *Fechner*'schen Versuchen oft geschieht, der Wechsel in der Leitung über 6 und mehr Leiter der Reihenfolge

nach sich erstreckt, und die Kette dabei nie aufhört geschlossen zu seyn, so wird zwar jener Einfluss des Wogens von einem Leiter zum nächsten unter ähnlichen Umständen kaum merklich seyn, selbst wenn man das Mass der Kraft 5 Minuten lang verfolgen wollte, weil es im Verhältnisse des geringern Falles von einem Leiter zu seinem nächsten sich schwächer zeigt; aber nichts desto weniger geht das Wogen, während der ganzen Zeit des Geschlossenseyns, nach jedem vorgefallenen Wechsel seinen Gang fort und hat Einfluss auf die Kraft, welche jeder der folgenden Leiter anzeigt, so dass die Kraft, welche der letzte Leiter, wenn er an die Reihe kommt, während seiner ersten 4 Oscillationen zu erkennen giebt, nicht mehr dieselbe seyn wird, als wenn der Uebergang unmittelbar vom ersten zum letzten Leiter gemacht worden wäre, sondern diese wird um so viel höher gefunden werden, als durch die vorangegangenen Leiter im Verhältnisse zu der Zeit, während welcher sie in der Kette verweilten, bedingt ist. Wenn sich auch mit Recht voraussetzen lässt, dass bei der grossen Sorgfalt, womit Herr *Fechner* alle in die Augen fallenden Störungen zu vermeiden strebte, keine grossen Unsicherheiten dieser Art in dessen Versuche eingegangen seyn werden, so ist doch nicht zu zweifeln, dass auf diesem Wege Variationen sich geltend gemacht haben werden, die den ursprünglichen Beobachtungsfehler noch um ein Merkliches zu erhöhen im Stande waren. Insbesondere sind diese Variationen da zu fürchten, wo Aenderungen in den Dimensionen der Flüssigkeit vorgenommen worden sind, weil zu deren Beendigung in der Regel mehr Zeit erforderlich ist, und auch ohnehin dabei leicht ungewöhnliche Störungen eintreten können. Aber auch schon beim Wechsel von blos metallischen Leitern wird man den nachtheiligen Einfluss des Wogens auf feste Zahlbestimmungen in späteren Perioden ganz deutlich gewahr, wenn man die Masse zuerst vom besten Leiter zum schlechtesten und dann rückwärts vom schlechtesten zum besten nimmt; man erhält im letztern Fall ungleich grössere Masse bei denselben Leitern, als im erstern, und diess

geht oft so weit, dass derselbe Leiter in dem einen Fall ein vielfach grössere Kraft anzeigt, als im andern. Diese Verschiedenheit kann indessen wieder nicht einer allmäligen Verschlechterung der Kette zur Last gelegt werden, weil sonst die Kräfte beim Rückgange geringer ausfallen müssten, da sie doch im Gegentheile grösser werden. Gerade dieser Umstand bewog mich, bei der veränderlichen Kette von meiner anfänglichen Versuchsweise ganz abzugehen, und zu derjenigen, welche ich in den gedachten Erörterungen angezeigt habe, und die von meiner frühern wesentlich verschieden ist, meine Zuflucht zu nehmen. Ich weiss nicht, ob Herr *Fechner* von dieser Erscheinung Kenntniss genommen hat, denn der Versuch (Massbestimmungen S. 77) ist von anderer Art; jedenfalls aber wird es ihm ein Leichtes seyn, sich von der Richtigkeit meiner Angabe zu überzeugen. Ist aber diese Thatsache ausser Zweifel gestellt, so lässt sich, meiner Ansicht nach, die geringere oder grössere Unzuverlässigheit solcher Versuche nicht mehr in Abrede stellen; denn welche von den zusammengehörigen Werthen soll man in die Rechnung aufnehmen: die beim Hingang, oder die beim Hergang gefundenen? Ein arithmetisches Mittel aus beiden zu nehmen, wie Herr *Fechner* in dem eben angezeigten Falle thut, kommt mir höchst bedenklich vor, weil die Unterschiede sich offenbar auf einen durch den Wechsel der Leiter selbst erst herbeigeführten Zustand der Kette beziehen, von dessen Natur die Bedeutung eines solchen arithmetischen Mittels nothwendig abhängt. Wie gross aber auch immer die durch das Wogen der Kette veranlassten irregulären Störungen in besonderen Fällen werden können, so kann ihr Einfluss in den Massbestimmungen bei den sorgsamen Massregeln, die von Herrn *Fechner* überall getroffen worden sind, doch stets nur von geringer Bedeutung seyn, und ich wiederhole diess, nur da recht fühlbar werden, wo an sich sehr kleinen Abweichungen von den Beobachtungen eine Hauptrolle zugetheilt wird.

Herr *Fechner* lässt gegen meine Erörterungen in einer *Note* (S. 131) zwei Thatsachen sprechen. — Was die

eine anlangt, dass nämlich zwei sonst völlig gleiche Ketten, von denen die eine aber eine schnellere Wirkungsabnahme erleidet, als die andere, doch *genau* gleiche Anfangskräfte geben: so kann sich dieses *genau* in jedem Falle nur in der gleich bei der Mittheilung von Versuchsreihe 96. K. c. besprochenen Beschränkung geltend machen. Von den in den Massbestimmungen (S. 204—207) stehenden Versuchen kann nur der Versuch 117 hieher gezogen werden, weil in saurem Wasser von vorn herein kein beträchtliches Wogen stattfindet; dieser beweist jedoch blos, dass hier die Umstände gerade so beschaffen waren, dass die Wirkungsabnahme innerhalb der ersten 10 Secunden nicht wohl mehr als den 50sten Theil der ganzen Anfangskraft betragen konnte, was indessen nicht hindert, dass diese der Beobachtung entschlüpfte Abnahme innerhalb der ersten 10 Secunden doch mehr betragen konnte, als die ganze von der 10ten bis zur 15ten Minute gehende Veränderung. Dagegen finde ich im dritten Theile der neuesten Uebersetzung von *Biot's* Physik (S. 253) Versuche, welche direct darthun, was der eben erwähnte Versuch noch unentschieden lässt. — Was den zweiten, von der Wirkung der Zwischenbogen hergeholten, Einwurf betrifft, so kann er wohl auf nichts Anderm, als auf einer Wortverwechselung von meiner oder seiner Seite beruhen, denn es heisst dort: „Ferner, wenn man homogene Zwischenplatten in eine Kette einbringt, so können diese, nach *Ohm's* Voraussetzung, erst dann eine Schwächung bewirken, wenn von der Schliessung *unabhängige* Veränderungen darin sich ausgebildet haben, weil die Wirkung etwa daran auftretender Spannungen sich wegen *entgegengesetzter* Richtung von beiden Seiten compensiren müsste.“ Meine Ansicht der Zwischenbogen in Bezug auf Wirkungsabnahme aber macht keinen Unterschied zwischen ihnen und den Erregerplatten; sie hebt ausdrücklich hervor, dass vom Augenblicke der Schliessung an und *kraft derselben* Spannungen in *einerlei* Richtung erzeugt werden, wodurch eine, im ersten Augenblick am stärksten hervorbrechende, dann aber allmälig langsamer sich fort-

bildende Schwächung der Kraft zu Stande gebracht wird. — Wenn Herr *Fechner* (S. 133) vermuthet, dass der grossplattige Apparat, woran ich experimentirte, Schuld daran ist, dass ich den Widerstand des Ueberganges nicht auffinden konnte, weil dieser Widerstand im genau umgekehrten Verhältnisse zur Grösse der erregenden Oberfläche steht: so erwidere ich hierauf, dass zwar meine erregende Oberfläche wohl hundert Mal grösser, als die seinige in analogen Versuchen war, dass aber auch alle meine in die Kette eingeführten Leiter in noch grösserm Verhältnisse kleinere Werthe besassen, so dass neben ihnen ein in demselben Verhältnisse kleinerer Widerstand des Ueberganges noch gleich fühlbar bleiben musste. Ich wählte grossplattige Apparate blos in der Absicht, um meine Beobachtungen nicht durch die Anwendung eines Multiplicators compliciren zu müssen. Herr *Fechner* wird sich ohne Zweifel bei einer genauern Durchsicht meiner Erörterungen leicht überzeugen können, dass ich dort, was er Widerstand des Ueberganges nennt, nicht abzuläugnen, sondern zu bestimmen mich bemühe.

Ich bekenne recht gern, dass das Verständniss meiner Erörterungen dem Leser einige Schwierigkeit machen wird, indessen dürfte diese in der Sache, nicht in der Darstellung zu suchen seyn; vielleicht aber lohnt sich die dazu erforderliche Mühe, die doch so sehr gross nicht seyn wird, wenn er nur recht unbefangen an die Sache geht und auf die den Erörterungen vorangeschickten experimentalen Arbeiten gehörig Rücksicht nimmt.

Zur organischen Chemie.

1. *Denkschrift über die Wechselwirkung der Phosphorsäure und des Alkohols,*

von

J. Pelouze.

(Fortsetzung von S. 330 — 338.)

Phosphorweinsäure.

Diese Säure erhält man leicht nach einem analogen Verfahren wie die Schwefelweinsäure. Man löst phosphorweinsauren Baryt in Wasser und giesst nach und nach verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man filtrirt und verdampft die Flüssigkeit erst über freiem Feuer, dann im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält eine Flüssigkeit, welche, zur Consistenz eines dicken Oeles gebracht, sich nicht weiter concentriren lässt; nie aber zersetzt sich dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume, wie die Schwefelweinsäure.

Eben so kann diese Säure auch durch Zerlegung des phosphorweinsauren Bleies mittelst Schwefelwasserstoffgases dargestellt werden.

Sie besitzt einen beissenden und sehr sauren Geschmack, ist geruchlos und ungefärbt, von ölartiger Consistenz, röthet die blaue Farbe des Lackmus stark, ist in allen Verhältnissen im Wasser, Alkohol und Aether löslich, fähig ein andaurendes Sieden vollkommen ohne Zersetzung zu ertragen, wenn sie zuvor in mehrfachen Volumen Wassers gelöst worden, im Maximum der Concentration hingegen zersetzbar in dieser Temperatur, wobei sie

anfangs ein Gemenge von Aether und Alkohol, hierauf Kohlenwasserstoffgase, Spuren von süssem Weinöl und einen Rückstand von mit Kohle gemengter Phosphorsäure liefert.

Es war mir nicht möglich, eine hinreichend grosse Menge dieser Säure im festen Zustande zu erhalten, um sie der Analyse unterwerfen zu können. Im höchst concentrirtem Zustande bildet sich stets eine gewisse Menge fester Säure und schlägt sich in Gestalt kleiner, im Sonnenlichte sehr glänzender Krystalle nieder, deren Zahl aber selbst bei einer Kälte von -22° sich nicht vermehrte.

Die Phosphorweinsäure macht das Eiweiss stets gerinnen, sie möge nun durch die Einwirkung gewöhnlicher oder zuvor bis zum Rothglühen erhitzter Säure auf den Alkohol erzeugt worden seyn. Ich habe nicht den geringsten Unterschied, weder in den Eigenschaften, noch in der Zusammensetzung, der mit Phosphorsäure und mit Paraphosphorsäure dargestellten Phosphorweinsäure und phosphorweinsauren Salze wahrnehmen können. Die aus solchen Salzen, welche ich anfänglich für Paraphosphovinate hielt, ausgezogene Phosphorsäure lieferte, nach Neutralisation mit Kali und Fällung mit salpetersaurem Silber, beständig einen gelben Niederschlag. Diess drängt mich zu der Meinung, dass die Paraphosphorsäure nicht fähig sey, Doppelsalze zu bilden mit den unorganischen Basen und dem Alkohol, und dass sie bei Wirkung auf letztern stets ihren isomeren Zustand verlasse *). Indess ist die Sache zu delicat, als dass ich wagen möchte, diese Meinung für den Ausdruck der Wahrheit anzusehen.

Die mit Wasser verdünnte Phosphorweinsäure liefert, mit Zink und Eisen kalt in Berührung gesetzt, unter reichlicher Entwickelung von Wasserstoffgas, phosphorweinsaures Zinkoxyd- oder Eisenoxydulsalz. Aus allen koh-

*) Man sieht, dass der Verfasser mit Paraphosphorsäure die sogenannte Pyrophosphorsäure bezeichnet, während nach *Berzelius* der gewöhnlichen Phosphorsäure diese Benennung zukommen sollte. *D. H.*

lensauren Salzen entwickelt sie Kohlensäure und bildet mit deren Basen Salze, von denen die meisten löslich sind.

Schwefelsäure und Barytwasser trüben die wässerige Lösung dieser Säure nicht.

Begierig zu erfahren, ob die Phosphorweinsäure sich in der Kälte in eben so grosser Menge bilde, als in der Wärme, und wie gross die Quantität dieser Säure sey, welche sich mit einem bestimmten Gewichte der Phosphorsäure bilden lässt, stellte ich folgende Versuche an, wozu das Lesen der schönen Abhandlung *Hennell's* über den Schwefeläther die erste Idee in mir anregte.

10 Grm. sehr concentrirter Phosphorsäure wurden in Wasser gelöst, 10 andere Grm. in einem gleichen Gewicht Alkohol von 95 Centesimalgraden und das Gemenge wurde in einem Eisbade 24 Stunden sich selbst überlassen; endlich wurden 10 Grm. der nämlichen Säure einige Minuten lang mit einem gleichen Gewicht Alkohol im Sieden erhalten.

Die erste Flüssigkeit lieferte			21,8	phosphorsauren	Baryt.
Die zweite	—	—	15,0	—	—
Die dritte	—	—	14,8	—	—

Diese Versuche beweisen, dass bei der Einwirkung auf den Alkohol ungefähr $\frac{1}{4}$ der angewandten Phosphorsäure sich in Phosphorweinsäure umwandelt, und dass die Umbildung, welche in der Kälte stattfindet, durch Sieden des Gemenges nicht wesentlich modificirt wird; auch beweisen sie zugleich, dass die Zersetzung der Phosphorweinsäure viel schwieriger zu bewerkstelligen, als die der Schwefelweinsäure. Auf diesen letztern Umstand muss auch die so wenig reichliche Ausbeute von Aether, wenn man Phosphorsäure auf Alkohol einwirken lässt, bezogen werden, und keinesweges, wie man glaubte, auf die schwache Wirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol, indem der Contact dieser beiden Körper sogar in der Temperatur des schmelzenden Eises die Erzeugung einer grossen Quantität von Phosphorweinsäure bestimmt.

Einige der in der vorliegenden Abhandlung dargelegte Thatsachen müssen, wenn ich mich nicht täusche, die von *Hennell* und *Sérullas* gegebene Theorie der Aetherbildung etwas modificiren. Ebenso stehen sie im Widerspruche, wenigstens in einigen Puncten, mit den übrigens so geistreichen Ansichten der Herren *Dumas* und *Boulay* Sohn, in Hinsicht auf die Rolle, welche das ölbildende Gas in den Zusammensetzungen spielt, in welchen es vorkommt.

Nach diesen beiden letztgenannten Chemikern muss das ölbildende Gas als ein Körper von wahrhaft alkalinischem Charakter betrachtet werden, und die Verbindungen desselben sind denen des Ammoniaks gleich zu stellen, mit welchem es in dieser Beziehung so zu sagen eine vollkommene Analogie besitzt *).

Eine so tief begründete und so strenge von einer grossen Anzahl von Thatsachen abgeleitete Erörterung konnte nicht fehlen, die Ueberzeugung der Chemiker zu gewinnen; denn niemals ist zwischen irgend zwei Körpern eine vollkommenere Analogie nachgewiesen worden. Aber vier Jahre nach der Publication der Denkschrift der Herren *Dumas* und *Boulay* erschien eine Analyse des schwefelweinsauren Baryts von den Herren *Wöhler* und *Liebig* **), deren Resultat die Verfasser bestimmte, dieses Salz nicht als ein schwefelsaures Doppelsalz des Baryts und Aethers, sondern vielmehr als ein schwefelsaures Doppelsalz des Baryts und Alkohols zu betrachten, dessen Formel

$$2.\ 5O^3 + Ba\ O + 2\ (H^4\ C^2 + H^2\ O);$$

wonach die Schwefelweinsäure

$$2.\ 5O^3 + 2\ (H^4\ C^2 + H^2\ O),$$

d. h. doppeltschwefelsaurer Alkohol seyn musste.

---

*) Vgl. Jahrb. 1828 B. XXII. S. 444 u. 453. — Die hier von *Pelouze* aus dieser Abhandlung wörtlich hervorgehobene Stelle ist, um Raum zu sparen, in der Uebersetzung hinweggelassen worden. *D. H.*

**) *Poggendorff's* Ann. B. XXII. S. 487.

Die ausserordentliche Leichtigkeit jedoch, mit welcher sich die schwefelweinsauren Salze zersetzen, und die Ungewissheit, welche in Hinsicht auf den Zustand ihrer Trockenheit stets zurückbleiben musste, gestatteten noch nicht unwiderruflich eine Meinung fest zu stellen über die wahre Natur dieser Salze und über die Rolle, welche ihre Säure in den Erscheinungen der Aetherbildung spielt.

Die grosse Stabilität der phosphorweinsauren Salze und die hohe Temperatur, der man dieselben ohne Zerlegung unterwerfen kann, (sie widerstehen vollkommen einer Temperatur, in welcher Holz, Stärkmehl, Weinsteinsäure bereits verbrennen) gestatten nicht den geringsten Zweifel über ihre vollkommene Austrocknung; und da die Analyse jederzeit Kohlenwasserstoffgas und Wasser genau in den Verhältnissen darbietet, aus welchen der Alkohol besteht, und da eins derselben, das Barytsalz, bis auf 200° im luftleeren Raum erhitzt, keinen Gewichtsverlust erleidet, und nach Einwirkung dieser hohen Temperatur immer noch die Elemente des Alkohols liefert: so wird es ausserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass der Alkohol in diesen Salzen wirklich als solcher vorhanden ist.

Ist dieses der Fall, so hört die Analogie zwischen dem Ammoniakgas und dem ölbildenden Gas auf so vollständig zu seyn, wie sie anfänglich erschien, weil man, um diese Analogie fest zu halten, der sehr unwahrscheinlichen Annahme bedürfte, dass dieselbe Base, der Doppeltkohlenwasserstoff, die Säuren in drei verschiedenen Weisen sättige; bald im wasserleeren Zustande, wie in den mit den Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten; bald mit dem Verhältnisse Wassers verbunden, welches den sogenannten Schwefeläther damit bildet, wie in den vegetabilischen Aetherarten; bald mit der doppelten Quantität, wie in den schwefel- und in den phosphorweinsauren Salzen. Jedenfalls aber wird die Beobachtung der Herren *Dumas* und *Boulay*, dass 1 MG. Schwefelsäure und über-

haupt jeder andern Säure (mit Ausnahme der Phosphor- und der Arsensäure, deren Sättigung einem Gesetze folgt, welches von dem der andern Säuren abweicht), durch 4 Vol. ölbildenden Gases, wie durch 4 Vol. des Ammoniakgases genau neutralisirt wird — auf welche Beobachtung die genannten Chemiker das grösste Gewicht legen — durch die Analyse der phosphorweinsauren Salze nichts weniger als geschwächt, sondern sie hat im Gegentheile vielmehr einen neuen Grad der Gewissheit dadurch erhalten.

Wie sich aber auch die Sache in Hinsicht auf die wahre Natur der phosphorweinsauren Salze verhalten möge, und am Ende läuft Alles, was sich in dieser Beziehung sagen lässt, auf ein Wortspiel hinaus: so ist doch das einzig Unbestreitbare dabei, dass die phosphorweinsauren Salze aus einem Metall, Phosphor, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, in den Verhältnissen der Bildung eines neutralen phosphorsauren Salzes und Alkohols, bestehen. Es folgt daraus natürlich, dass die Theorie der Aetherbildung, welche gegenwärtig gilt, nicht ohne bedeutende Modificationen wird beibehalten werden können.

Diese Theorie besteht bekanntlich darin, dass man annimmt, die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol gebe Veranlassung zur Bildung einer Verbindung dieser Säure mit den Elementen des Aethers, und beim Sieden trenne sich der Aether von der damit verbunden gewesenen Säure, werde frei und entweiche. Wenn aber einerseits die Schwefelweinsäure doppelt-schwefelsaurer Alkohol ist, wie die Analyse der Herren *Liebig* und *Wöhler* andeutet; anderseits die Phosphorweinsäure wirklich die Zusammensetzung besitzt, die ich dafür gefunden habe: so ist klar, dass diese beiden Säuren bei der Erzeugung des Aethers sich dermassen zersetzen, dass die Hälfte des im Alkohol enthaltenen Wassers an die Schwefelsäure oder Phosphorsäure treten muss, während der dieser Wassermenge solchergestalt beraubte Alhohol in den Zustand des Aethers übergeht.

Wenn die Phosphorsäure die Aetherbildung minder

begünstigt, als die Schwefelsäure, so rührt diess nicht davon her, dass sie sich schwieriger mit dem Alkohol verbindet, denn man hat gesehen, dass diese Verbindung selbst in der Kälte vor sich geht: sondern dass die Phosphorweinsäure viel mehr der Zersetzung widersteht, als die Schwefelweinsäure.

Gegen diese Theorie könnte man einwenden, dass der Contact der Schwefelsäure mit dem Aether ebenfalls Entstehung von Schwefelweinsäure veranlasst; bei genauerer Erwägung wird man aber sehr bald die schwache Begründung dieses Einwurfs und die Leichtigkeit, womit sich derselbe würde heben lassen, einsehen.

Die vegetabilischen Aetherarten sind Verbindungen von Schwefeläther mit Säuren, wie aus den Versuchen der Herren *Dumas* und *Boulay* klar hervorgeht. Wenn man sie mit den Alkalien in Berührung setzt, so erhält man aber keinen Aether, sondern Alkohol. Man muss zugeben, dass auch hier dasselbe geschehen werde, d. h. dass die Säure ihr Wasser an den Aether abtrete, um Alkohol zu erzeugen, der sich alsdann mit der Schwefel- oder Phosphorsäure verbindet, denn diese letztere wirkt ganz ebenso.

Zu Gunsten dieser Ansicht will ich nur die viel grössere Schwierigkeit hervorheben, mit welcher Schwefel- und Phosphorweinsäure aus Aether, als aus Alkohol erhalten werden, was ohne Zweifel davon herrührt, dass im letztern Falle die Verbindung unmittelbar vor sich gehen kann und keine Hindernisse dabei zu überwinden hat, während bei dem Aether eine Kraft zu besiegen ist. Die Sache müsste sich aber gerade umgekehrt verhalten, wenn der Aether selbst ein Bestandtheil dieser Säuren wäre.

Fassen wir das Ganze noch einmal übersichtlich zusammen, so führen die in diese Denkschrift verzeichneten Erfahrungen zu folgenden Schlüssen:

1) Die Phosphorsäure bewirkt bei ihrer Einwirkung auf den Alkohol die Entstehung einer neuen Verbindung

der Phosphorweinsäure, welche aus 1 MG. Phosphorsäure und 2 MG. Alkohol besteht *).

2) Diese Säure bildet mit den verschiedenen Oxyden sehr beständige (stables) Salze, welche als anderthalb-basische betrachtet werden müssen, in die der Alkohol als wesentlicher Bestandtheil eingeht, und welche aus 1 MG. eines neutralen metallischen Phosphats und aus 2 MG. Alkohol bestehen.

3) Die Theorie der Aetherbildung muss folgendermassen modificirt werden: Die Schwefelsäure und Phosphorsäure verbinden sich, mit Alkohol in Berührung gebracht, direct mit demselben und bilden doppelt-schwefelsauren oder doppelt-phosphorsauren Alkohol, welcher sich in der Wärme in Wasser, in Schwefel- oder Phosphorsäure und in Aether zersetzt.

Zusatz des Herausgebers.

„Das allgemeine Resultat dieser Arbeit" sagen *Gay-Lussac* und *Dumas* in ihrem Bericht über vorstehende Denkschrift (*Journ. de Pharm.* März 1833. S. 172.) „ist mithin der Meinung günstig, welche dem Alkohol in Masse die Rolle beilegt, welche andere Chemiker auf den Kohlenwasserstoff übertragen. Aber man kann entgegnen, dass von vielen Körpern das Wasser mit eben so grosser Kraft zurückgehalten wird, wie in diesem Falle. Es giebt oxalsaure und weinsteinsaure Salze, welche sich vollständig austrocknen lassen, andere hingegen lassen sich nicht ohne Zersetzung vom Wasser befreien; eine Menge von Körpern, selbst mineralische, befinden sich in demselben Falle. Daher kann man nicht sagen, dass die Beobachtungen des Herrn *Pelouze* die Schwierigkeiten heben, obwohl man zugestehen muss, dass sie die Kraft der einen dieser Meinungen verstärken."

Derselbe Ausspruch lässt sich in gewissem Grad auch auf die neuesten trefflichen Untersuchungen von

*) Wenn man nicht naturgemässer die 2 MG. Alkohol, welche 1 MG. Säure sättigen, als 1 MG. = 2 (H^4 C^2 + H^2 O) oder H^4 C^4 + H^2 O^2 betrachten will, wie *Berzelius*. *D. H.*

G. Magnus über die Weinschwefelsäure, ihren Einfluss auf die Aetherbildung, und über zwei neue Säuren ähnlicher Zusammensetzung (in *Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem.* 1833. 2. S. 367—388) anwenden, obwohl die Resultate, welche dieser ausgezeichnete Chemiker, offenbar ganz unabhängig von der Arbeit des Herrn *Pelouze*, erhalten, die vorstehende Untersuchung in vielen Puncten unterstützen und bestätigen.

Die Herren *Wöhler* und *Liebig* fanden den schwefelweinsauren Baryt, wie bereits vom Verfasser der vorigen Abhandlung (S. 358) hervorgehoben wurde, zusammengesetzt =

$$2\ddot{S} + \dot{B}a + C^4 H^8 + 2\dot{H}.$$

Sie untersuchten das lufttrockene Salz, indem es ihnen unter keinen Umständen möglich war, demselben ohne gleichzeitige Zersetzung Wasser zu entziehen, waren daher der Meinung, dass dieses Salz nur anhängendes Wasser, aber nicht wirkliches, chemisch gebundenes, Krystallwasser enthalte, und liessen es übrigens dahin gestellt seyn, ob man die Schwefelweinsäure betrachten wolle, als bestehend aus 2 At. wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Alkohol oder aus 2 At. wasserhaltiger Schwefelsäure, verbunden mit dem Kohlenwasserstoff des Alkohols und Aethers = $C^4 H^8$, welchen *Berzelius* neuerdings mit den Namen *Aetherin* und als polymerisch mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gas = $C H^2$ bezeichnet hat *). In einer spätern Notiz über die Naphthalinschwefelsäure **), stellten diese ausgezeichneten Chemiker indess diese von ihnen aufgefundene Thatsache selbst wieder in Zweifel, sehr mit Unrecht, bemerkt *Magnus* (a. a. O. S. 372), „denn dass der naphthalinschwefelsaure Baryt aus schwefelsaurem Baryt und wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Napthalin, besteht, wie schon *Faraday* und neuerlich auch die HH. *Liebig* und *Wöhler* gefunden haben, möchte, wegen der Abwesenheit von Wasser, wohl nicht zu

*) *Poggendorff's* Ann. XXVI. 320 u. 484.

**) *Poggendorff's* Ann. XXIV, 170.

der Annahme berechtigen, dass auch die weinschwefelsauren Salze wasserfrei seyen, und die Weinschwefelsäure aus wasserfreier Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff bestehe Es geht daraus nur hervor, dass die wasserfreie Schwefelsäure sich mit gewissen wasserfreien organischen Stoffen verbindet, nicht aber, dass diese letzteren immer wasserfrei seyn müssen, und sie sich nicht auch mit wasserhaltigen verbinden könne. Die Analogie erlaubt hier nur zu schliessen, dass die Schwefelsäure sich auch in ihrem wasserfreien Zustande mit organischen Körpern verbinden könne, und gestattet somit auch anzunehmen, dass die beiden zu ihrer Zusammensetzung gehörenden Atome Wasser nicht mit der Schwefelsäure, sondern mit dem Kohlenwasserstoff verbunden."

Magnus fand überdiess bei seiner Analyse des schwefelweinsauren Baryts nicht blos zwei, sondern sogar *drei* MG. Wasser, nämlich

Schwefelsauren Baryt . . . . . . 54,973 = $\dddot{S}\ \dot{B}a$
Schwefelsäure . . . . 18,895 = $\dddot{S}$
Aetherin (Kohlenwasserstoff) . . 13,410 = $C^4\ H^8$
Wasser . . . . 12,722 = $3\ \dot{H}$

Resultate, welche mit den von den HH. *Liebig* und *Wöhler* gefundenen in der That auch viel besser zusammenstimmen, als diese mit den Zahlen, welche die Berechnung nach der von ihnen gegebenen Formel liefert. Der dritte Theil dieses Wassers ist offenbar Krystallwasser und lässt sich grösstentheils enfernen durch Erwärmen grosser, möglichst trockener, vollkommen durchsichtiger Krystalle dieses Salzes in einem kleinen Kolben mit sehr langem, engen Halse bis auf 50° Temperatur, am besten in einem Bade von Wasser und Alkohol in geeigneten Verhältnissen, und Ausziehen des allmälig sich bildenden Wassers, mittelst einer eingebrachten Glasröhre, bis plötzlich deutlich der Geschmack von Alkoholdämpfen wahrgenommen wird. Der weinschwefelsaure Baryt kann demnach bezeichnet werden durch die Formel:

$$\dddot{S}\ \dot{B}a + \dddot{S} + \overbrace{C^4\ H^8 + 2\ \dot{H}}^{\text{Alkohol}} + Aq.$$

Er entwickelt in seinem trockenen Zustande, bei niedriger Temperatur zersetzt, Alkohol und keinen Aether.

Ferner überzeugte sich *Magnus:*

dass die Schwefelweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur entsteht durch Einwirkung englischer Schwefelsäure auf Alkohol, am besten auf absoluten, und dass dabei stets, auch bei dem grössten Ueberschusse von Alkohol, die eine Hälfte der Schwefelsäure, in dem sie das Wasser der andern aufnimmt, in $\dddot{S} + 2\dot{H}$ umgewandelt wird;

dass der Aether hingegen nur bei höherer Temperatur Weinschwefelsäure liefert, bei gewöhnlicher zwar ebenfalls sehr schnell und in grosser Menge von der englischen Schwefelsäure absorbirt wird, und damit eine geruchlose Flüssigkeit bildet, bei vorsichtigem Hinzufügen von Wasser aber wieder entweicht, und nicht die geringste Spur eines auflöslichen Kalk- oder Barytsalzes liefert; und

dass endlich wasserfreie Schwefelsäure, weder mit Alkohol, noch mit Aether, bei gewöhnlicher Temperatur Weinschwefelsäure erzeugt, sondern eine ganz andere, eigenthümliche, bisher unbekannte Säure dabei entsteht, welche, besonders in höherer Temperatur, leicht zersetzt und in eine isomerische Modification umgewandelt wird, übrigens der Schwefelweinsäure analog zusammengesetzt ist, anstatt des Alkohols aber Aether enthält.

Es giebt mithin wirklich drei verschiedene Weinschwefelsäuren, nur haben (was für Sachkundige ohnehin keiner Erinnerung bedarf) die von *Magnus* entdeckten Säuren nichts gemein mit der von *Sertürner* präsumirten zweiten und dritten Weinschwefelsäure.

Diese neuen Säuren bezeichnet *Magnus* ganz passend mit dem Namen *Aetherschwefelsäure* und *Iso-Aetherschwefelsäure*, indem er zugleich consequent den Namen Weinschwefelsäure in *Alkoholschwefelsäure* umzuwandeln empfiehlt; als kürzere, wohllautendere und fügsamere, insbesondere der französischen und lateinischen Nomenklatur leicht anzupassende Namen schlägt er indess die, nach Analogie des von *Sertürner* herrührenden Ausdrucks *Oinothionsäure* gebildeten, aber abgekürzten Worte: *Aethionsäu-*

re, *Isaethionsäure* und *Althionsäure*, (gegen welche der Genius der Sprache wenigstens keine triftigeren Einwendungen zu machen haben wird, als gegen so viele andere, welche besonders in neuerer Zeit das Bürgerrecht in der chemischen Kunstsprache erhalten haben) zur Bezeichnung dieser drei Säuren vor.

Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure langsam in absoluten Alkohol oder in Aether, mit möglichster Vermeidung jeder Temperatur-Erhöhung: so entsteht in beiden Fällen eine ölartige gelbe Flüssigkeit, welche, vollkommen gesättigt mit Alkohol oder Aether, ohne merkliche Erwärmung mit Wasser sich mischen lässt. Beim Alkohol entwickelt sich nur dann schwefelige Säure und Geruch nach Weinöl, wenn die Flüssigkeit, in Folge zu schneller Einleitung der Schwefelsäure, sich erwärmt; übrigens geht der Process ohne Gasentwickelung von Statten. Ein Ueberschuss von wasserfreier Schwefelsäure scheidet sich in Krystallen aus, welcher unter der überstehenden ölartigen Flüssigkeit sich lange unverändert halten. Nie bildet sich Weinöl dabei, welches hingegen bei Anwendung von Aether jederzeit entsteht und als ein wesentliches Product dieses Processes zu betrachten ist. Gleichzeitig mit dem überschüssig hinzugesetztem Aether scheidet es sich, mit Schwefelsäure verbunden, bei Vermischung der gebildeten ölartigen Flüssigkeit mit Wasser aus.

In beiden Fällen bildet sich ausserdem nur noch eine gewisse Quantität gewässerter Schwefelsäure. Das relative Mengenverhältniss schien sich bei den Producten der Einwirkung wasserleerer Schwefelsäure auf Aether, der gleichzeitigen, durch Wässerung eines Theiles derselben auf Kosten des Aethers bedingten, Weinöl-Erzeugung wegen, nicht genau bestimmen zu lassen; bei Einwirkung auf absoluten Alkohol aber nimmt das eine Viertheil der wasserleeren Säure die Hälfte der Wasserbestandtheile desjenigen Alkohols auf, welcher, nach seiner hierdurch bewirkten Umbildung in Aether, mit den übrigen drei Viertheilen der wasserleeren Schwefelsäure zur Aethionsäure sich vereinigt, entsprechend der Formel:

$$4\dddot{S}+1\tfrac{1}{2}\overbrace{(C^4H^8+2\dot{H})}^{\text{Alkohol}}=(\dddot{S}+1\tfrac{1}{2}\dot{H})+(3\dddot{S}+1\tfrac{1}{2}\overbrace{[C^4H^8+\dot{H}]}^{\text{Aether}})$$

Der *äthionsaure Baryt* ist im Wasser löslich, wie der weinschwefelsaure (oder althionsaure), unterscheidet sich von diesem letztern indess auffallend durch seine Unlöslichkeit in Alkohol; auch war er auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen. In höherer Temperatur entwikkelt derselbe kein Weinöl, sondern sehr viel Schwefelsäure und einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch, und nach dem Glühen hinterlässt er halb so viel Schwefelsäure, als der darin enthaltenen Schwefelsäure entspricht und wirklich gewonnen wird, wenn man das Salz mit Salpetersäure kocht, oder die Lösung der nach Schmelzung mit einem Gemenge von chlorsaurem und kohlensaurem Kali zurückbleibenden Masse durch salzsauren Baryt ausfällt. Die vollständige Analyse dieses Salzes lieferte:

	Versuch.	Berechnung.
Schwefelsäure	42,162	41,292
Baryt	40,252	39,421
Kohlenstoff	11,438	12,596
Wasserstoff	1,869	2,057
Wasser	5,381	4,684

entsprechend der Formel:

$$2\dddot{S}+\dot{B}a+\overbrace{(C^4H^8+\dot{H})}^{\text{Aether}}$$

und ist mithin als wasserleer zu betrachten.

Schon dieses Salz ist leicht zersetzbar, besonders wenn es erwärmt wird, noch leichter aber die freie Säure, namentlich wenn sie gekocht wird, wobei sie in *Isäthionsäure*, unter Freiwerdung von Schwefelsäure, übergeht; ebenso scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab bei Umwandlung des äthionsauren Baryts in isäthionsauren. Dabei findet jedoch weder Gasentwickelung, noch Bildung von Aether, einem Oele oder dergl. Statt; und es gelang dem Verfasser in der That nicht zu ermitteln, was aus den der frei gewordenen Schwefelsäure entsprechenden Aetherbestandtheilen geworden.

Der *isäthionsaure Baryt* ist ebenfalls löslich im Was-

ser, und selbst in Alkohol, obwohl schwierig und namentlich ungleich schwieriger, als der althionsaure (weinschwefelsaure); indess lässt er sich doch von beigemengtem äthionsauren Salze durch Behandlung mit einer sehr grossen Menge starken Alkohols trennen. Dieses Salz ist leicht krystallisirbar, sowohl aus der wässerigen, als aus der alkoholischen Lösung, und zeichnet sich durch eine merkwürdige Stabilität aus, indem er ohne zersetzt zu werden, ohne Wasser oder irgend Wägbares abzugeben, eine Temperatur von 200° C. verträgt. Erst bei noch stärkerer Erhitzung entwickelt sich eine noch nicht genauer untersuchte Flüssigkeit, und ein eigenthümlicher durchdringender, an *Zeise's* Xanthogenöl erinnernder Geruch, indem es sich unter starkem Aufblähen schwärzt.

Dieses starke Aufblähen ist eine andere merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes. Gewiss nimmt es dabei das 100fache seines Volumens ein, so dass eine sehr geringe Menge dabei nicht selten aus dem Tiegel heraus steigt. Die zurückbleibende, sehr porose, schwarze Masse vollständig einzuäschern, und den rückständigen schwefelsauren Baryt zu bestimmen, ist kaum möglich. Salpetersäure zersetzt den isäthionsauren Baryt nur, wenn sie höchst concentrirt oder rauchend ist, und so langsam, dass die Verflüchtigung von ein wenig Schwefelsäure kaum ganz zu vermeiden ist. Mit chlorsaurem Kali, oder mit Salpeter gemengt, verpufft es aber in merkwürdiger Weise und wird dabei gewaltsam aus dem Tiegel herausgeworfen, sobald es nur mässig erwärmt wird, selbst wenn ein grosser Zusatz von kohlensaurem Natron hinzugefügt worden. Am besten gelang die Bestimmung der Schwefelsäure in dieser Weise noch, als ein Gemenge desselben mit seinem dreifachen Gewichte Salpeter und eben so viel kohlensaurem Natron, fein zerrieben, in kleinen Portionen in einen erwärmten Platintiegel vorsichtig eingebracht, und nachher jedesmal schleunigst der Deckel aufgesetzt wurde. Ungeachtet aller dieser Schwierigkeiten bei der Analyse, lassen die nachstehenden Resultate derselben dennoch kei-

nen Augenblick im Zweifel über die wahre Natur dieses Salzes und der darin enthaltenen Säure:

Schwefelsäure . . .	41,558	$= 2\,\dddot{S}$
Baryt	39,677	$= \dot{B}a$
Kohlenstoff . . .	12,830	$= 4\,C$
Wasserstoff . . .	2,097	$= 8\,H$
Wasser	4,742	$= \dot{H}$
	100,904	

entsprechend der Formel:

$$2\dddot{S} + \dot{B}a + \overbrace{C^4\,H^8}^{\text{Aether}} + \dot{H}.$$

Es ist mithin, wie schon aus dem Vorhergehenden zu schliessen war, ebenfalls wasserleer.

„Die bis jetzt bekannten Verbindungen von Aetherin ($Ae = C^4\,H^8$) und Schwefelsäure,“ sagt Herr Dr. *Magnus* am Schlusse seiner Abhandlung (a. a. O. S. 387) „wären dann folgende:“

„$2\,\dddot{S} + Ae + 2\,\dot{H}$ = Althionsäure (Weinschwefelsäure),
$2\,\ddot{S} + Ae + \dot{H}$ = Aethionsäure,
$2\,\ddot{S} + Ae + \dot{H}$ = Isäthionsäure,
$\ddot{S} + Ae + \frac{1}{2}\,\dot{H}$ = schweres Weinöl.“

„Ein flüchtiger Blick auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, dass die bisher mehrfach verbreitete Ansicht, die weinschwefelsauren Salze, wie z. B. den weinschwefelsauren Baryt, als bestehend aus schwefelsaurem Baryt, verbunden mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (Aetherin), zu betrachten, nunmehr unstatthaft wird, da wir mehrere Verbindungen der Art kennen, deren Zusammensetzung nur in dem Wassergehalte von einander abweicht. Wollte man diese Ansicht, dass Aetherin die Stelle des Ammoniaks vertreten könne, wie diess die HH. *Dumas* und *Boulay* behaupten, noch ferner durchführen, so müsste man annehmen, dass es nicht Aetherin sey, welches diese Eigenschaft besässe, sondern die Verbindung des Aetherin mit Wasser, und man müsste zugleich annehmen, dass diese verschiedenen Verbindungen des Aetherin mit Wasser sich zu einander verhalten, wie die verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls, in denen

nämlich das Aetherin als Radical die Stelle des Metalls einnimmt, sich aber nicht, wie dieses, mit Sauerstoff, sondern statt dessen mit Wasser verbindet."

„Wenn man aber auch Alkohol und Aether als Verbindungen von Aetherin mit Wasser ansehen kann, und wenn sich auch noch öfter in der organischen Natur ein und dasselbe Radical (sey es, dass diess aus zwei oder mehreren einfachen Stoffen besteht), verbunden mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen, zur Bestätigung dieser Ansicht, finden sollte, woran ich nicht zweifele: so wird man dennoch schwerlich desshalb, weder den Alkohol, noch den Aether, in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure als basische Körper betrachten können. Denn die charakteristischeste Eigenschaft eines basischen Körpers ist die, dass er sich durch andere stärkere Basen von der mit ihm verbundenen Säure trennen lasse. Aber die mit Alkohol und Aether lassen sich aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure weder durch die stärksten Alkalien ausscheiden, noch ist es mir gelungen, den Alkohol durch Aether, oder den Aether durch Alkohol von der Schwefelsäure zu trennen."

Von Interesse wird es seyn, hiermit die Schlussfolgerungen zu vergleichen, welche *Pelouze* (S. 362) aus seinen vorstehenden Untersuchungen in Hinsicht auf die wahre Natur der schwefelweinsauren Salze ableiten zu dürfen sich für berechtigt hält. Anf ganz analoge Resultate gestützt, bestreitet der Eine die basische Natur des Aetherins (Kohlenwasserstoffs) gänzlich, während der Andere eine neue Bestätigung derselben darin findet. Indess wird man bei genauerer Erwägung wohl kaum anstehen, mit Herrn *Pelouze* der Ansicht der HH. *Dumas* und *Boulay* gegen Herrn *Magnus* beizupflichten, gegen dessen Raisonnement sich in dieser Beziehung sehr erhebliche Einwendungen vorbringen lassen. In der That ist es wohl kaum nöthig, mit *Poggendorff* (a. a. O. S. 388 Anm.) die Art der Verbindung des Alkohols und Aethers mit der Schwefelsäure derjenigen des Silberoxyds in der Knallsäure an die Seite zu stellen, um zu erklären, warum Alkohol und Aether

sich auch durch die stärksten Alkalien nicht von der Schwefelsäure trennen lassen; wenigstens wäre dadurch schon insofern nicht viel gewonnen, als die Art dieser Verbindung selbst noch so dunkel ist. Gewiss würde die vermeintliche Doppelsalzbildung dazu viel besser ausreichen. Oder hören das Eisenoxyd und andere Basen, welche in ihren Salzlösungen durch mehrere organische Substanzen bis auf einen gewissen Grad ihre Fällbarkeit durch kaustische Alkalien einbüssen, darum auf Basen zu seyn? Ist das Eisenoxyd also keine Base, weil es sich durch kaustische Alkalien nicht niederschlagen lässt aus dem weinsteinsauren Eisenoxydkali u. a.? Sind nicht mehrere andere Verbindungen des Aetherins, mit oder ohne Wassergehalt, mit Säuren, z. B. der Essigäther u. a., wirklich zersetzbar durch stärkere Basen und stärkere Säuren, nach Art der anorganischen Salze? Und wo findet sich wohl ein Beispiel, dass verschiedene Hydrate derselben Base sich wechselseitig aus ihren Verbindungen ausscheiden, wie hier dem Alkohol und Aether, die doch nur gewissermassen als Hydrate des Aetherins zu betrachten, zugemuthet wurde? Die *charakteristischeste Eigenschaft basischer Körper ist die, ihre elektrochemischen Gegensätze, die Säuren, bei ihrer Vereinigung mit denselben, mehr oder weniger vollständig zu neutralisiren*; und sehen wir diese nicht recht auffallend hervortreten bei dem Aetherin und seinen Quasi-Hydraten?

Die Verbindungen des Aetherins mit verschiedenen Quantitäten von Wasserbestandtheilen den verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls an die Seite zu stellen, scheint mir nicht ganz angemessen, und kann leicht zu Missdeutungen Veranlassung geben, wozu Belege nicht weit gesucht zu werden brauchen. Der elektronegative Sauerstoff verändert nothwendig das elektrochemische Mass der Körper, mit welchen er sich verbindet, von dem indifferenten Wasser dagegen ist diess im Allgemeinen nicht zu erwarten.

Doch leidet es kaum einen Zweifel, dass die Wasserbestandtheile des Alkohols und Aethers *nicht* in Form wirklichen Wassers, wie in den sogenannten Hydraten, mit

dem Aetherin verbunden sind. Es scheint, wie schon früherhin wiederholt an mehreren Stellen dieses Jahrbuchs hervorgehoben wurde, als müsse man zwei wesentlich verschiedene Arten von Verbindungszuständen unterscheiden. Die Elemente sind entweder zunächst durch überwiegende Stärke der Anziehung zu Verbindungen zusammengetreten, deren Vereinigung erst den zusammengesetzten Körper bildet; oder sie sind in einem gewissen Gleichgewichte der Anziehung, gleichsam nur durch ein gemeinschaftliches Band der Verwandtschaft gefesselt, in demselben vorhanden. Erstere kommt besonders bei den sogenannten Verbindungen der unorganischen Natur, letztere nicht selten bei denen der organischen, d. h. bei den Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vor. Aus diesem Gesichtspuncte sind zugleich die merkwürdigen Umbildungen, welche *Berzelius* neuerdings mit dem Namen der *metamerischen* bezeichnet hat, leicht zu verstehen. Ein Beispiel wird das hier Angedeutete noch einleuchtender machen.

Das *cyansaure Ammoniak* mit 1 MG. Wasser und der *Harnstoff* sind metamerisch zusammengesetzte Körper, d. h. sie bestehen aus gleichen Quantitäten derselben Elemente, welche indess in verschiedener Weise angeordnet sind. Im erstgenannten Salz erscheinen die Elemente der Verbindung (Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) zunächst zur Cyansäure, zum Ammoniak und zum Wasser, als nähere Bestandtheile, zusammengetreten, und sind als solche in dieser Verbindung nachweisbar; während im Harnstoffe dieselben Quantitäten derselben Elemente, gewissermassen im aufgelösten Zustand und in einem gewissen Gleichgewichte der Anziehung, durch ein gemeinsames Band gefesselt, vorhanden sind, ohne zugleich zu nachweisbaren näheren Bestandtheilen zusammengesetzter Natur sich vereinigt zu haben. Diese letztere Art des Verbindungszustandes scheint nun auch diejenige zu seyn, in welcher wir uns die Elemente des Wassers mit denen des Aetherins im Aether und im Alkohol *verbunden* denken müssen, worauf schon der Umstand hin-

deutet, dass man mit den gewöhnlichen wasserentziehenden Mitteln, selbst den kräftigsten, und sogar in höherer Temperatur, nicht im Stand ist, den Alkohol in Aether umzuwandeln, oder beiden das ihrer Zusammensetzung wesentliche Wasser zu entziehen.

Vielleicht irren wir nicht, wenn wir noch einen Schritt weiter gehen, und auch die Verbindungen des Aetherins und seiner Quasi-Hydrate, Aether und Alkohol, mit Säuren, die zusammengesetzten Aetherarten nämlich, oder die sogenannten Naphthen, zu dieser Klasse von Verbindungen zählen. Wie der Harnstoff zum cyansauren Ammoniak, eben so würden sich die zusammengesetzten Aetherarten dann zu den gewöhnlichen Salzen verhalten, in welchen Säure und Base als solche vorhanden, während die Säuren, bei ihrer Vereinigung mit dem Aetherin und seinen Quasi-Hydraten, dieselben, gewissermassen im aufgelösten Zustande, d. h. in ihre Elemente zerfällt, in den Kreis ihrer eigenen Elemente aufnehmen. Während bei Vereinigung einer Säure und einer Base zu einem gewöhnlichen Salze wahrscheinlich wechselseitige Durchdringung dieser beiden zusammengesetzten Körper, oder in der Sprache der Atomistik, Zwischenlagerung ihrer zusammengesetzten Atome stattfindet, dürfen wir bei Bildung der zusammengesetzten Aetherarten eine elementare Durchdringung, eine Zwischenlagerung der einfachen elementaren Atome muthmassen.

Wenn durch diese wechselseitige elementare Durchdringung ähnliche Veränderungen des elektrochemischen Werthes der sich vereinigenden Körper bewirkt werden, wie bei der gewöhnlichen Vereinigung von Säuren und Basen als solche, so kann uns das wohl nicht befremden. Gerade diese Eigenschaft ist es auch, welche die zusammengesetzten Aetherarten und ähnliche Verbindungen den gewöhnlichen Salzen anreiht, von denen sie in Hinsicht auf ihre chemische Natur dennoch wesentlich abweichen. Und auch nur in dieser Beziehung würden wir nun wohl die Schwefelweinsäure und die Phosphorweinsäure mit den gewöhn-

lichen zwiefachsauren Salzen, in welchen die Säure nur zur Hälfte durch die Basis gesättigt ist, vergleichen dürfen. Ohne Zweifel gehören diese Säuren nämlich zu derselben Kategorie, wie die Salpeterzuckersäure, die Salpeterleucinsäure und wahrscheinlich auch *Pelletier's* Amberfettsäure, *Couërbe's* Mekoninsäure u. a. m.

Zu derselben Art von chemischen Verbindungen scheinen endlich auch die Alkaloide gerechnet werden zu müssen. Wie der Kohlenwasserstoff oder das Aetherin verschiedene Quantitäten von Wasserbestandtheilen in sich aufnimmt zur Bildung von Aether und Alkohol, oder wie verschiedene Säuren sich mit den Elementen des Aetherins, Aethers, Alkohols, oder auch anderer, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Wasserbestandtheilen bestehender, sogenannter organischer Verbindungen vereinigen: so können wir vielleicht auch die Alkaloide als analoge Verbindungen des Ammoniaks mit verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen und verschiedenen Quantitäten von Wasserbestandtheilen betrachten. Der elektrochemische Werth des Ammoniaks wird dabei natürlich nur dann eine Veränderung erleiden, wenn die damit verbundene Substanz selbst eine entschiedene elektrochemische Differenz zeigt. Ist sie aber indifferenter Natur (wie das Wasser im Aether und Alkohol), so wird das Ammoniak in seiner Verbindung mit derselben auch die nämliche Quantität von Säure sättigen, wie im reinen Zustand, und das von *Liebig* entdeckte Gesetz der Sättigungscapacität der Alkaloide, nach Massgabe ihres Stickstoffgehaltes, würde sich mit dieser Ansicht recht gut vertragen. Indess wäre es auch wohl möglich, dass die mit dem Ammoniak verbundene organische Substanz bisweilen elektronegativer Natur wäre und das Ammoniak theilweise neutralisire, wie das Aetherin die Schwefel- und Phosphorsäure in der Schwefel- und Phosphorweinsäure, woraus dann auch eine entsprechende Veränderung der Sättigungscapacität der Ammoniakverbindung folgen würde. Würde das Ammoniak endlich durch die damit verbundene organische Substanz *vollständig* neutralisirt: so würde das Resultat dieser Verbindung

ein indifferenter Körper, wie der Harnstoff, das Caffeïn u. s. w. seyn, analog den zusammengesetzten Aetherarten, in welchen die Säuren vollständig neutralisirt erscheinen durch das damit verbundene Aetherin. Vielleicht könnte sogar auch noch der Fall eintreten, dass die mit dem Ammoniak elementar verbundene Substanz an und für sich schon elektropositiver Natur wäre, wie das Aetherin, woraus dann auch eine entsprechende Vergrösserung der Sättigungscapacität der resultirenden Verbindung hervorgehen würde.

Für diese Art der elementaren Durchdringung zusammengesetzter Körper bei ihrer Vereinigung fehlt es noch an einem passenden Ausdruck in der chemischen Kunstsprache. Ich meines Theiles begnüge mich indess mit diesen Andeutungen, denen noch manche hierher gehörige Bemerkungen hinzugefügt werden könnten, wenn es nicht angemessen erschiene, diese theoretische Abschweifung nicht zu übermässig auszudehnen. Die ausgezeichneten Chemiker, denen die organische Chemie schon so viele wichtige Aufklärungen und das neue Licht überhaupt verdankt, welches über dieses bisher so dunkele Gebiet fröhlich herein zu dämmern beginnt, werden ohne Zweifel auch diesem, wenn ich nicht irre, sehr einflussreichen Gegenstand ihre Aufmerksamkeit nicht entziehen, und denselben zu seiner Zeit gewiss vollkommen zur Klarheit bringen.

Uns bleibt hier nur noch übrig, die Frage zu beantworten, welche Folgerungen sich aus den vorstehenden Untersuchungen in Hinsicht auf die Theorie der Aetherbildung ableiten lassen. Schon *Pelouze* hat (S. 362), in Erwägung der wahren Constitution der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure, mit Recht eine Modification der von *Hennell* und *Sérullas* begründeten Theorie der Aetherbildung für nöthig erachtet. *Magnus* geht noch weiter und ist geneigt, der einfachen von *Fourcroy* und *Vauquelin* aufgestellten Hypothese, gemäss welcher die Schwefelsäure dem Alkohol dabei lediglich die Hälfte seiner Wasserbestandtheile entzieht, vor allen übrigen den Vor-

zug zu geben, und die Bildung von Schwefelweinsäure und von Aether als zwei ganz gesonderte, von einander vollkommen unabhängige, Processe zu betrachten.

Bestände die Weinschwefelsäure aus Aether und wasserfreier Schwefelsäure $= 2\dddot{S} + C^4 H^8 + \dot{H}$, was übrigens schon hinreichend widerlegt ist: so müsste nach S. 365 die zugleich entstehende gewässerte Schwefelsäure aus $2\dddot{S} + 5\dot{H}$ bestehen. „Ein Verhältniss," sagt *Magnus*, (a. a. O. S. 376) „das so unwahrscheinlich ist, dass daraus allein schon das Unstatthafte dieser Zusammensetzung sich ergeben würde." „Wenn diese Säure," fährt er (a. a. O. S. 377) fort, „aber wirklich aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol besteht, so enthält sie in ihrem concentrirtesten Zustande nicht Wasser genug, um Aether bilden zu können; sie bedarf noch der Gegenwart von Wasser, um alle wasserfreie Schwefelsäure, die sie enthält, in wasserhaltige zu verwandeln. Zwar kann man hiergegen einwenden, dass alle bisher angestellten Untersuchungen sich nur auf die Weinschwefelsäure, wie sie in ihren Salzen enthalten ist, beziehen, dass es indes möglich sey, dass diese Säure nicht ohne Basis existiren könnte, und dass sie die Eigenschaft vieler anderen Säuren besässe, wenn sie keine Basis vorfindet, sich mit einer entsprechenden Menge Wasser als Basis zu verbinden. Alsdann wäre nämlich die Zusammensetzung der isolirten Säure $= 2\dddot{S} + C^4 H^8 + 3\dot{H}$ und die bei ihrer Bildung entstandene Schwefelsäure würde $2\dddot{S} + 3\dot{H}$ *) geworden seyn. In diesem Falle enthielte freilich die Säure eine hinreichende Menge Wasser, um sich in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure zerlegen zu können; allein die Beobachtung des Herrn *Vogel*, dass die Säure bei ihrer Concentrirung mittelst Schwefelsäure unter der Luftpumpe schwefelige Säure entwickelt, scheint die angenommene Zusammensetzung derselben in ihrem isolirten Zustande zu widerlegen."

Indess ist dabei doch nicht ausser Acht zu lassen, dass in dem der Aetherdestillation unterworfenen Gemische von

*) Wie bei Bildung der Aethionsäure aus Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure. *D. H.*

Schwefelsäure und Alkohol, neben der gebildeten Schwefelweinsäure, auch jederzeit die dabei zugleich mit erzeugte gewässerte Schwefelsäure vorhanden ist, welche in höherer Temperatur leicht das erforderliche Wasser abgeben dürfte.

„Gesetzt aber auch," heisst es weiter, „der Wassergehalt der Säure reichte hin, um wasserhaltige Schwefelsäure und Aether zu erzeugen, so würde, da dieselbe aus Schwefelsäure und Alkohol besteht, ihre Zerlegung in Aether gerade eben so auf einer durch die Schwefelsäure erfolgten Wasseranziehung beruhen, wie diese schon die Hypothese von *Fourcroy* und *Vauquelin* bei der unmittelbaren Erzeugung des Aethers voraussetzt." „Ieder Hypothese, welche die Entstehung des Aethers aus dieser Säure annimmt, steht besonders das entgegen, dass man bis jetzt noch niemals auf eine unbezweifelte Art Aether aus dieser Säure erzeugt hat*); ausserdem würde dieselbe immer nur auf der von *Fourcroy* und *Vauquelin* gegebenen Hypothese beruhen, und diese nur noch verwickelter machen."

Vergebens hat sich Hr. *Magnus* übrigens bemüht, den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in Aether umzubilden. Er wandte zu dem Ende vorzugsweise wasserfreie Schwefelsäure an, die aber, wie wir oben gesehen haben, zwar Aether zu erzeugen scheint, der sich indess auf der Stelle mit einem andern Theile der wasserfreien Säure zur Aethionsäure verbindet. „Die Wasserentziehung des Alkohols scheint bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich zu seyn. Alle äthererzeugende Mittel, wie Schwefel-, Phosphor- und Arseniksäure, und selbst Fluorbor, wirken erst bei höherer Temperatur. Es scheint daher, dass bei höherer Temperatur die Verwandtschaft des Kohlenwasserstoffs (Aetherins) für das Wasser sich ändere, und dass sich Alkohol auf eine ähnliche Weise in Aether umwandele, wie Cyansäure aus Cyanursäure hervorgeht**).

*) Wie aber, wenn diese mit derselben Quantität gewässerter Schwefelsäure destillirt wird, welche im Aethergemische neben dieser Säure vorhanden? *D. H.*

**) *Poggendorff's* Ann. Bd. XX. S. 369.

Vergebens habe ich jedoch gesucht, durch blose Temperaturerhöhung, wie bei diesen Säuren, Aether und Alkohol zu erzeugen. Absoluter Alkohol, in einem zugeschmolzenen kleinen Kolben einer Temperatur von 200° R. ausgesetzt, bleibt unverändert; auch durch die Gegenwart von geschmolzenem Chlorcalcium wird bei dieser Temperatur kein Aether erzeugt.“ So weit *Magnus.*

Man sieht also, dass noch ein anderes Moment von Nöthen, um die Erscheinungen bei der Aetherbildung vollständig erklären zu können, und dieses ist, seinem allgemeinsten Ausdrucke nach, das Sättigungsstreben der Körper, deren Tendenz sich mit ihrem elektrochemischen Gegensatze zu verbinden und auszugleichen, welche, unter günstigen Umständen, zur Kraft anwächst, den elektrochemischen Gegensatz hervorzurufen und gleichsam zu schaffen, wenn dieser zwar nicht entwickelt vorhanden, die Elemente zu seiner Erzeugung jedoch nicht fehlen; bei den Säuren also die basefordernde Eigenschaft, die sich bei den stärkeren unter günstigen Umständen bis zur basebildenden Kraft steigert; bei den Basen die säurefordernde Eigenschaft, die unter geeigneten Umständen zur säurebildenden Kraft sich steigert. Es ist schon häufig in diesem Jahrbuche darauf hingewiesen, wie die zersetzende oder auch nur umbildende Wirkung, welche starke Säuren und Basen auf viele Körper, insbesondere auf organische, oder denselben in Hinsicht auf Zusammensetzung doch verwandte, ausüben, sich aus diesem Grundprincip aller chemischen Thätigkeit leicht und ungezwungen erklären lasse.

Wir können daher die Theorie der Erscheinungen bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure, mit Berücksichtigung des Vorstehenden, in folgende Worte fassen:

1) Kommen Alkohol und englische Schwefelsäure, in passenden Verhältnissen, bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöheter Temperatur mit einander in Berührung: so findet blos Vereinigung der concurrirenden Körper in der Weise Statt, dass die Schwefelsäure sich in die beiden *vorhanden*en Basen, Alkohol und Wasser, welche sich

wechselsweise auszuschliessen und für einander zu vicariiren scheinen, theilt, und es entstehen daher 1 Aequiv. zwiefach schwefelsaurer Alkohol (Alkoholschwefelsäure oder Weinschwefelsäure) $= 2\dddot{S} + \overbrace{C^4\ H^8 + 2\dot{\bar{H}}}^{\text{Alkohol}}$ und 2 Aequiv. zwiefach gewässerter Schwefelsäure $= 2\ (\dddot{S} + 2\dot{\bar{H}})$; oder vielleicht auch (wofür die Erscheinungen bei Bildung der Aethionsäure aus Alkohol sprechen, was indess noch genauer zu untersuchen) 1 Aequiv. Weinschwefelsäurehydrat $= 2\dddot{S} + \overbrace{C^4\ H^8 + 2\dot{\bar{H}}}^{\text{Alkohol}} + \text{Aq.}$ und 2 Aequivalent $1\frac{1}{2}$fach gewässerte Schwefelsäure $= 2\ (\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\ \dot{\bar{H}})$.

2) Mit Erhöhung der Temperatur steigt die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, während das Band zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in Folge der gesteigerten Tendenz desselben sich zu verflüchtigen, in demselben Masse loser wird; erhitzt man diese Mischung endlich bis zum Sieden, so zieht die Schwefelsäure nicht blos das vorhandene Wasser an, sondern befriedigt sein Sättigungsbestreben auch noch auf Kosten der Wasserbestandtheile des Alkohols, welche, nach dem relativen Verhältnisse der vorhandenen Säure, entweder theilweis, oder selbst vollständig, durch die Säure disponirt werden, zu Wasser zusammen zu treten und sich mit der Schwefelsäure zu vereinigen, die indess beim fortgesetzten Kochen einen Theil dieses Wassers wieder entlässt. Auf das relative Verhältniss der Schwefelsäure zum Alkohol wird es daher zunächst ankommen, und zugleich auf den Grad der Temperatur, ob blos Aether, oder Weinöl oder ölbildendes Gas aus dem Alkohol erzeugt werden, ob der Kohlenwasserstoff des Alkohols die Schwefelsäure unberührt lässt, oder auch wohl sich wechselsweise mit derselben zersetzt, und dann Entwickelung von schwefeliger Säure und Absatz von überwiegend kohlehaltigen Massen veranlasst.

3) Leitet man fortwährend so viel Alkohol zu der siedenden Mischung von englischer Schwefelsäure und Alkohol, um das Verhältniss zur Aetherbildung constant zu erhalten: so ist die Fortdauer des Processes in diesem Falle

lediglich von der (durch Temperaturerhöhung noch gesteigerten) Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser abhängig, welches hier die Stelle einer Base vertritt, und von der Kraft der Schwefelsäure ihr Sättigungsbestreben auf Kosten der Wasserbestandtheile des Alkohols, welche sie zur Wasserbildung disponirt, zu befriedigen.

Leicht wird diese, an Thatsachen geknüpfte, Theorie, mit geringen Modificationen auch sich übertragen lassen auf die Aethererzeugung mit anderen Säuren. Die Theorie der Bildung der Aethionsäure ist an und für sich klar, und kommt natürlich kaum in Betracht bei der Theorie der Aethererzeugung. Interessant wäre es indess, zu erfahren, ob wasserleere Phosphorsäure nicht ähnliche Verbindungen mit Aether einzugehen fähig sey, wie die wasserleere Schwefelsäure. Auch das genauere Studium des Verhaltens der übrigen äthererzeugenden Körper, so wie der Oxalsäure zum Alkohol und zum Aether und der von *Dumas* und *Boulay* angedeuteten Oxalweinsäure wäre jetzt wünschenswerth und scheint nicht uninteressante Resultate zu versprechen.

---

2. *Resultate der neueren Untersuchungen über das Opium und dessen Bestandtheile*,

zusammengestellt nach einigen Abhandlungen von *Couërbe*, *Pelletier* und *Robiquet*,

von

Ad. Duflos.

(Fortsetzung von S. 297 – 323).

6. *Opiumharz.*

Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Harzes, dessen Darstellung aus dem Opium im isolirten Zustande bereits S. 281 erwähnt worden ist, theilt *Pelletier* Folgendes mit:

Es ist braun, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist in jedem Verhältnisse, sehr leicht löslich in den Alkalien, selbst in der Kälte, ohne Entwickelung von Ammoniak; es wird in der

Wärme weich, fast flüssig; stärker erhitzt, schwillt es auf, liefert viel brenzliches Oel und Kohlenwasserstoffgas.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	59,825	16 MG.	59,51
Stickstoff	4,816	1 —	4,30
Wasserstoff	6,813	23 —	6,98
Sauerstoff	28,546	6 —	29,19

7. *Fette ölige Substanz des Opiums.*

„Diese Substanz," sagt *Pelletier*, „welche das Narkotin in dem Opiumrückstande begleitet und daraus nach der bereits (S. 281) angegebenen Weise abgeschieden wird, ist gewöhnlich gelb oder bräunlich; allein ich glaube, dass diese Farbe derselben nicht eigenthümlich ist, und dass sie im Zustande vollkommener Reinheit weiss seyn muss. Ich habe sie selbst zwei- oder dreimal farblos erhalten, als ich weisses Narkotin, welches mittelst Alkohols aus dem Opiumrückstand ausgezogen worden und mit Thierkohle in Berührung gestanden hatte, in sehr verdünnter Salzsäure löste; zugleich mit dem Narkotin war auch die, dasselbe begleitende, fette Substanz gebleicht worden. Diese fette, ölige Substanz, welche im Opium nur in geringer Menge vorhanden ist, möchte eher als eine fette, der Oelsäure ähnliche, Säure zu betrachten seyn, denn als ein neutraler Körper. In der That, ungeachter vielfacher Waschungen, behält doch diese fette Substanz saure Eigenschaften bei, auch röthet ihre Auflösung im Alkohol Lackmuspapier. Mit Kali und Natron verbindet sie sich augenblicklich und erzeugt wirkliche Seifen. Zerlegt man diese Seifen durch Weinsteinsäure, so erhält man die fette Substanz in demselben Zustande wie zuvor wieder."

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferte sie kein Stickgas. Sie war zusammengesetzt aus:

	MG.	in 100 Theilen.
Kohlenstoff	6	72,39
Wasserstoff	12	11,82
Sauerstoff	1	15,78

8. *Caoutschuk des Opiums.*

Zwischen dem Caoutschuk des Handels und dem des Opiums konnte Herr *Pelletier* keinen andern Unterschied auffinden, als dass sich letzteres in den gemeinschaftlichen Lösungsmitteln leichter auflöste als ersteres, was jedenfalls von seinem weniger dichten Aggregationszustande herrührt.

Eine viermalige Analyse ergab folgende Verhältnisse der Bestandtheile:

		Berechnung nach MG.	
Kohlenstoff	87,89	8 MG.	88,025
Wasserstoff	12,11	5 —	11,177

Diese Zahlen weichen sehr wenig von denjenigen ab, welche *Faraday* bei der Analyse des gewöhnlichen Caoutschuks erhielt; derselbe fand nämlich 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff.

---

9. *Mekonsäure.*

Die wichtigen und interessanten Mittheilungen des Herrn *Robiquet* über die Mekonsäure sind im Wesentlichen folgende.

Darstellung der Mekonsäure.

Die Mekonsäure wird am besten aus dem mekonsauren Kalke dargestellt, welchen man am vortheilhaftesten nach dem Verfahren von *William Gregory* durch Fällung des Opiumauszuges mittelst salzsauren Kalks erhält. Das Morphin, welches im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden enthalten ist, tritt an die Salzsäure und bleibt als salzsaures Morphin in der Flüssigkeit aufgelöst, während die beiden genannten Säuren an den Kalk treten, mekonsauren und schwefelsauren Kalk erzeugen, welche als ein unlöslicher pulverförmiger Niederschlag niederfallen. Man wäscht diesen mehr oder minder braungefärbten Niederschlag zuerst mit Wasser, dann mit kochendem Alkohol und trocknet ihn.

100 Theile von diesem rohen mekonsauren Salze werden in 1000 Theile Wasser von 90° C. vertheilt, das

Ganze wird lebhaft umgerührt, und nach und nach so viel reine Salzsäure zugesetzt, als nöthig ist, um fast alles mekonsaure Salz aufzulösen, wobei der schwefelsaure Kalk zurückbleibt. Man giesst auf ein Filter, welches vorher mit Salzsäure gewaschen worden, um die Färbung durch den Eisengehalt des Papiers zu vermeiden, und lässt erkalten. Während dem schiesst eine grosse Menge doppelt-mekonsauren Kalks in leichten perlmutterglänzenden Krystallen oder kleinen glänzenden Nadeln an. Man sammelt ihn auf einem Seihetuche von dichter Leinwand, presst aus, löst von Neuem in genugsamem Wasser von 90°, fügt 50 Theile reine Salzsäure hinzu, erwärmt das Ganze noch ein wenig, aber nicht bis zu 100°, und lässt endlich erkalten. Meistens ist durch diese wiederholte Behandlung aller Kalk entfernt, sollte aber diess nicht der Fall seyn, was man an dem Rückstand erkennt, welchen die Krystalle beim Verbrennen auf einem Platinbleche hinterlassen, so muss die Behandlung mit Salzsäure wiederholt werden. Die kalkfreien Krystalle werden endlich auf einem mit Salzsäure gewaschenen Filter gesammelt, zu wiederholten Malen mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und endlich, Behufs der vollständigen Reinigung von dieser letztern, zum letzten Mal in reinem heissen Wasser gelöst. Wiewohl nun die also erhaltene Säure beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlässt und mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure vollkommen löslichen Niederschlag liefert, so sind doch die Krystalle noch nicht rein weiss, sondern besitzen eine Holzfarbe, von welcher sie nur durch einen neuen Reinigungsprocess befreit werden können. Sie werden in drei oder vier Theilen Wassers zertheilt, dann durch allmäligen Zusatz von verdünnter kaustischer Kalilauge gesättigt. 100 Gr. Mekonsäure erfordern gewöhnlich 55 Gr. trockenen kaustischen Kali's. Nach geschehener Sättigung giebt man das Ganze in einen Kolben, fügt etwas Wasser zu, erwärmt bis zur Auflösung des mekonsauren Kali's und

lässt erkalten. Die krystallisirte Masse wird auf Leinwand gegeben, ausgepresst, von Neuem aufgelöst und krystallisirt. Das mekonsaure Kali ist nun schön weiss; die färbende Substanz ist in den Mutterlaugen zurückgeblieben, durch deren Concentration noch etwas mekonsaures Kali, wiewohl in einem sehr gefärbten Zustand, erhalten werden kann. Um aus dem mekonsauren Kali die Säure im Zustande der grössten Reinheit zu erhalten, behandelt man dasselbe in gleicher Weise wie den mekonsauren Kalk, und erhält, wenn man eine zu starke Erhitzung vermeidet, die Mekonsäure in schönen, weissen, durchsichtigen, glimmerartigen Schuppen.

Eigenschaften der Mekonsäure.

Die Mekonsäure scheint in Berührung mit der Luft unter den gewöhnlichen Umständen keine Veränderung zu erleiden; setzt man sie aber einer Temperatur von 100° aus, so wird sie undurchsichtig wie gebrannter Gyps, und verliert mit der Zeit 21,5 Procent an Gewicht; dieser Erfolg findet schneller Statt bei 120°. Die also ihres Krystallisationswassers beraubte Mekonsäure erlangt beim Wiederauflösen in Wasser und Krystallisiren ihre frühere Form und Durchsichtigkeit wieder; vier Theile kochenden Wassers reichen hin, um sie aufzulösen. Wird aber die Auflösung in einem verschlossenen Gefässe veranstaltet, welches mit einem Gasleitungsrohre versehen ist, um das sich entwickelnde Gas aufsammeln zu können, so entwickelt sich, nachdem alle Luft des Apparats ausgetrieben ist, eine elastische Flüssigkeit, welche Kalk- und Barytwasser trübt, und von Kalilauge vollständig absorbirt wird; also Kohlensäure. Um zu erfahren, ob sie von der Wirkung der Wärme allein, oder zugleich auch von der des Wassers herrühre, wurde lufttrockene Säure einer Temperatur von ungefähr 120° in einem Apparat ausgesetzt, welcher die Aufsammlung sämmtlicher entwickelter Producte zuliess. Es erschien sogleich Feuchtigkeit in der Röhre, auch wurde das Kalkwasser, durch welches das Gas strömte, augenblicklich getrübt, aber in dem Mass als die Austrock-

nung fortschritt, nahm die Gasentwickelung ab, und hörte bald gänzlich auf; erschien aber von Neuem, als ein wenig Wasser in die Röhre, welche die Säure enthielt, eingebracht wurde. Es ist also ausser Zweifel, dass das Wasser zur Bildung von Kohlensäure beiträgt, es drängt sich aber nun eine andere Frage auf. Ist diese Entwickelung von Kohlensäure die Folge einer gänzlichen Zersetzung eines Theiles der Mekonsäure, oder rührt sie von einer Reaction unter ihren Bestandtheilen her, und wird dadurch nur eine einfache Modification ihrer Zusammensetzung herbeigeführt?

Wir haben gesehen, dass die krystallisirte Mekonsäure, wenn man sie trocken und nicht über 120° erhitzt, anscheinend keine andere Veränderung erleidet, als dass sie ihr Krystallwasser und ihre Durchsichtigkeit verliert, und dass man sie mit ihrem vorigen Ansehen durch Wiederauflösen und Krystallisiren erhalten kann. Ganz anders verhält es sich aber, wenn man eine Auflösung der schuppigen Mekonsäure anhaltend sieden lässt. So lange als das Sieden währt, findet Entwickelung von Kohlensäure Statt, und die Flüssigkeit, welche anfangs farblos war, färbt sich nach und nach gelb, wird immer dunkeler, und endlich dunkel braunroth. Dasselbe findet schon, wiewohl langsamer, bei der Wärme des Wasserbades Statt, und kann dann, wenn man auch nur kleine Mengen genommen hat, mehrere Tage dauern; man hat nur nöthig, das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Die Gasentwickelung hört auf, bevor noch alle Säure zerstört ist; aber was übrig bleibt, bietet ganz neue Eigenschaften dar. Es hat also hier unter dem alleinigen Einflusse des Wassers eine mächtige Veränderung stattgefunden; diess ist aber ein sehr beachtenswerther Umstand, welcher uns besonders Misstrauen gegen neue, durch verschiedene Behandlungen organischer Substanzen erhaltene, Körper einflösen muss.

Die Mekonsäure war in schönen durchsichtigen Schuppen angewandt worden, welche in der Wärme 21,5 Procent Wasser verloren, und in 4 Theilen siedenden Was-

sers löslich waren. Die nach langem Sieden der Auflösung niedergefallenen Krystalle hingegen sind hart, körnig und sehr gefärbt. Sie enthalten kein Krystallwasser mehr und erfordern mindestens 16 Theile kochenden Wassers zur Auflösung; allein sie bleiben eine Säure, und zwar röthet diese, wie die vorige, aufgelöste Eisenoxydsalz-Lösungen stark.

Wir haben also hier zwei Säuren, wovon die eine im Opium präexistirt, die andere aber das Resultat einer Veränderung der erstern ist; es bleibt nun noch zu untersuchen, ob diese Veränderung von der Art ist, dass daraus zwei unterschiedene Säuren entstehen. Man könnte erinnern, dass das verschiedene Verhalten der nach der eben angeführten Weise dargestellten zweiten Säure daher rühre, dass durch die bezeichnete Behandlung eine organische Materie entstanden sey, wovon ein Theil mit der Säure verbunden bleibe und dieselbe stark färbe. Glücklicher Weise kann man aber die neue Säure auch erhalten, ohne dass sie das Resultat einer so lang dauernden Reaction ist, wenn man mekonsauren Kalk oder mekonsaures Kali mit einer Säure sieden lässt, welche diese Salze zu zersetzen vermag; es findet hier ebenfalls Entwickelung von Kohlensäure Statt, welche zuweilen so heftig ist, dass man das Glas nicht umrühren kann, ohne dass ein wirkliches Aufbrausen entsteht.

Es scheint, dass bei dieser schnellen Einwirkung die färbende Materie gar nicht, oder doch nur in geringer Menge, entstehen könne, oder dass sie, in dem Mass als sie sich bildet, wieder zerstört werde, denn die also erhaltene Säure ist, wenn auch nicht so farblos, wie die erstere, doch ungleich weniger gefärbt, als die durch bloses Wasser erzeugte. Sie besitzt gewöhnlich eine gelbe Farbe, welche zum grossen Theile von dem dichten Cohäsionszustande herrührt und derselben durch Behandlung mit gereinigtem Beinschwarz entzogen werden kann. Lange Zeit kannte ich nur diese wasserleere Säure, weil ich, um die Zersetzung der mekonsauren Salze zu erleichtern, die Flüssigkeit stets sieden liess; zuweilen habe ich sie in sehr

voluminösen, halbkugelförmigen, steinharten Massen erhalten. Alle Chemiker, welche sich mit der Mekonsäure beschäftigten, haben blos die sublimirte Säure als rein betrachtet; sie nehmen an, die eben angeführte enthalte eine fremde organische Materie.

Das schnellste und sicherste Mittel, um die wahren Beziehungen zwischen diesen Säuren kennen zu lernen, ist ohne Widerrede die Elementaranalyse, die Bestimmung der Sättigungscapacität und endlich das vergleichende Studium ihrer wichtigsten Verbindungen.

Zuvor will ich bemerken, dass keine dieser drei Säuren, welche ich mit den Namen *wasserleere*, *gewässerte* und *Pyromekonsäure* bezeichnen werde, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd die leiseste Spur von Stickgas lieferte. Nachdem diess festgestellt, folgen hier die Resultate aus mehreren Analysen dieser drei Säuren, welche nach der von *Liebig* beschriebenen Methode angestellt worden sind.

Wasserleere Mekonsäure.

0,500 Säure lieferten in 2 Versuchen:

	I.	II.
Kohlensäure	0,821	0,816
Wasser	0,167	0,162

in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel.
Sauerstoff	50,865	51,283	51,073
Wasserstoff	3,708	3,593	3,651
Kohlenstoff	45,427	45,124	45,276
	100,000	100,000	100,000

Nach Mischungsgewichten berechnet, erhält man:

		in 100 Th.
Kohlenstoff	6,930 oder 7 MG.	50,901
Wasserstoff	6,870 „ 7 —	3,705
Sauerstoff	6,000 „ 6 —	45,394
		100,000

Gewässerte Mekonsäure.

0,500 Säure lieferten in 2 Versuchen:

	I.	II.
Kohlensäure	0,738	0,745
Wasser	0,205	0,200

in 100 Theilen:

	I.	II.	Nach MG. I.	Nach MG. II.
Kohlenstoff	40,811	41,199	6,849	6,939
Wasserstoff	4,543	4,436	9,324	9,149
Sauerstoff	54,646	54,365	7,000	7,000
	100,000	100,000		

Diess entspricht den Formeln:

$$C^7 H^9 O^7 \text{ oder } C^7 H^7 O^6 + H^2 O.$$

Vergleichende Analyse der beiden mekonsauren Bleisalze.

1 Grm. mekonsaures Bleioxyd hinterlässt nach seiner Verbrennung eine Menge Metall und Oxyd, welche folgendem Totalgewicht entspricht:

Bleioxyd . . .	0,541
Mekonsäure . .	0,459

was für das Mischungsgewicht der Mekonsäure die Zahl 1183,133 giebt. Nach der Rechnung müsste diese 1178,745 seyn, welche, wie man sieht, der vorhergehenden sehr nahe steht.

1 Grm. mekonsaures Bleioxyd, welches mit gewässerter Säure bereitet war, liefert bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd:

Kohlensäure	0,756
Wasser . .	0,151

1 Grm. desselben Salzes, mit wasserleerer Säure bereitet, erzeugt:

Kohlensäure	0,760
Wasser	0,149

Diess giebt für die Zusammensetzung dieser beiden Salze:

	Salz der wasserhaltigen	Salz der wasserleeren Säure.
Bleioxyd	54,100	54,100
Kohlenstoff	21,014	20,903
Wasserstoff	1,674	1,674
Sauerstoff	23,212	23,323
	100,000	100,000

Als Mittel dieser Zahlen erhält man:

Kohlenstoff	7,080 MG.
Wasserstoff	6,916
Sauerstoff	6,000

oder $C^7 H^7 O^6$.

100 Theile der gewässerten Säure verlieren durch einfaches Austrocknen 21,5 = 3 MG. Krystallisationswasser. Es sind demnach in dieser Säure 4 MG. Wasser vorhanden, wovon drei durch Wärme, und eins nur durch Verbindung mit Basen entfernt werden können.

Pyromekonsäure.

0,500 Grm. Pyromekonsäure lieferten bei der Verbrennung durch Kupferoxyd:

Wasser	0,164
Kohlensäure	0,966

Diess giebt:

	in 100 Theilen	in MG.
Kohlenstoff	53,420	9,7638
Wasserstoff	3,637	8,1432
Sauerstoff	42,943	6,0000

Diese Zahlen nähern sich der Formel:

$$C^{10} H^8 O^6 \text{ oder } C^{10} H^6 O^5 + H^2 O.$$

Anderseits gab 1 Grm. trockenes mekonsaures Bleioxyd:

Wasser	0,122
Kohlensäure	1,035

oder

	in 100 Th.	in MG.
Wasserstoff	2,816	5,975
Kohlenstoff	59,281	10,220
Sauerstoff	37,903	5,000

$= H^6 C^{10} O^5$.

Diese Säure verliert demnach 1 MG. Wasser durch Verbindung mit Bleioxyd. Das Mischungsgewicht ist nach der Rechnung = 1301,814, nach dem Versuche = 1307,8; ihre Sättigungscapacität ist 7,681 oder $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts.

Diese sämmtlichen Analysen zusammengenommen thun auf eine augenscheinliche Weise dar, dass diese drei

Säuren durchaus von einander verschieden sind, und dass die erste sich nur dadurch von der zweiten unterscheidet, dass sie drei MG., bei einer Temperatur von 100° entweichendes, Krystallisationswasser, und ausserdem noch ein viertes MG. Wasser enthält, welches sie nur bei der Verbindung mit Basen verliert.

Diese Resultate erschienen mir um so befriedigender, als ich beim Lesen der schönen Abhandlung von *Berzelius* über die Wein- und Traubensäure von gewissen Analogien zwischen den Eigenschaften dieser beiden isomerischen Säuren und denen meiner beiden Mekonsäuren überrascht wurde, und augenblicklich hegte ich die Hoffnung, ein neues Beispiel von Isomerie zu liefern. Doch war ich weit entfernt, vorauszusehen, dass ich so glücklich seyn würde, die Entstehung, Fortschritte und Ursache dieses isomerischen Zustandes darlegen zu können. Diese merkwürdigen Beobachtungen führen uns, wenn ich mich nicht täusche, zu Zweifeln über die Präexistenz der Traubensäure im Weinstein, und berechtigen uns, sie als das Resultat einer Reaction zwischen den Elementen der Weinsäure zu betrachten. Diese Meinung erhält noch mehr Wahrscheinlichkeit durch die Versuche des Herrn *Pelouze*, welcher die Traubensäure in den im Handel vorkommenden Weinsteinsorten vergebens aufgesucht hat. Wie dem auch sey, ehe ich mich entschloss, eine vollkommene Analogie anzunehmen, habe ich mich versichern wollten, ob nicht die beiden Mekonsäuren, welche einmal mit Basen verbunden, dieselbe Zusammensetzung darbieten, mit ihren ursprünglichen Eigenschaften wieder ausgeschieden werden könnten, und ich habe in der That gefunden, dass, wenn beide mekonsauren Bleisalze durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden, einerseits gewässerte, anderseits wasserleere Säure erhalten wurde. Demnach kann man nicht mehr zweifeln, dass beide Säuren wirklich isomerisch sind, und ich muss, der Nomenklatur von *Berzelius* gemäss, die wasserleere Säure als *Paramekonsäure* bezeichnen.

Wenn man die eine oder andere dieser beiden Säuren der trockenen Destillation unterwirft, so liefern sie etwa

den fünften Theil ihres Gewichts einer flüchtigen, leicht schmelzbaren Säure, von der die ersten Antheile fast ungefärbt und immer von einer Essigsäure haltigen Flüssigkeit begleitet sind. In diesem Zeitpuncte der Destillation entwickelt sich kein Gas; sobald aber die Temperatur höher steigt, erzeugt sich ein empyreumatisches Oel, welches sich im Halse der Retorte ablagert und das Sublimat färbt; gleichzeitig entsteht Kohlensäure, der etwas brennbares Gas beigemischt ist. Gegen das Ende der Operation, bei fortgesetzter Erwärmung, sieht man in dem obern Theile der Retorte einige lange, federbartartige, mattweisse Nadeln sich erheben, welche schwer schmelzbar, sehr sauer und wenig löslich sind und Eisenoxydsalzlösungen roth färben. Es war mir leider nicht möglich, diese Krystalle näher zu untersuchen; theils ist die Erzeugung derselben nur sehr gering, theils werden sie auch, da sie erst am Ende der Destillation auftreten, fast immer durch die Wirkung des Feuers wieder zerstört. Ich bedauere diess um so mehr, als ich gern zu erfahren wünschte, ob diese zweite Brenzsäure, welche gewiss von der erstern verschieden ist, nicht mit dieser isomer sey.

Um die gewöhnliche Pyromekonsäure zu reinigen, darf man sie nur pulvern, lange Zeit zwischen doppeltem Josephpapier pressen, um die anhängende Essigsäure und den grössten Theil des empyreumatischen Oeles zu entfernen, dann in Wasser oder Weingeist warm auflösen und durch Erkalten krystallisiren lassen. Diese Säure ist, wie ich bereits bemerkt habe, die einzige, welche man bis jetzt gekannt und untersucht hat. Sie ist farblos, kann wiederholt sublimirt werden, ohne Rückstand zu hinterlassen; sie wird vom Wasser und Alkohol gleich leicht aufgelöst; letzterer nimmt übrigens bei gleicher Temperatur eine grössere Menge davon auf; sie schmilzt bei 120° bis 125° und fliesst wie Oel. Ueber ihre Verbindungen mit Basen ist wenig Zuverlässiges bekannt, denn was bis jetzt darüber gesagt worden ist, gilt bald von der einen, bald von der andern der beschriebenen Säuren.

Die mekonsauren Salze mit erdiger oder metallischer Basis sind grösstentheils wenig löslich, das Gegentheil findet aber im Allgemeinen mit den pyromekonsauren Salzen Statt. Das pyromekonsaure Bleioxyd ist übrigens auch fast unlöslich, wiewohl beim Eingiesen von essigsaurem Bleioxyd in eine Auflösung von Pyromekonsäure kein Niederschlag entsteht, weil das pyromekonsaure Bleisalz in seiner eigenen Säure und in Essigsäure löslich ist. Sättigt man Pyromekonsäure mit Bleioxydhydrat, so sieht man in dem Augenblicke, wo sich die Flüssigkeit der Neutralität nähert, alles pyromekonsaure Bleioxyd niederfallen.

Die Sättigungscapacität dieser Säure, aus der Analyse und der Zusammensetzung des Bleisalzes bestimmt, ist ziemlich gross, obwohl viel geringer, als die der beiden anderen Säuren. Sättigt man gleiche Theile von diesen Säuren mit derselben alkalischen Lösung, so bemerkt man einen ausserordentlichen Unterschied in der Menge des verbrauchten Alkalis; die Pyromekonsäure erfordert kaum ein Fünftel soviel an Alkali, als die beiden anderen, um eine alkalische Reaction zu zeigen, und, was noch sonderbarer ist, die Krystalle, welche sich in dieser alkalischen Flüssigkeit bilden, sind fast reine Säure. Es scheint daher, als ob sich diese beiden Körper bei ihrer Berührung, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nicht verbinden könnten. Ausserdem beobachtet man noch eine andere sonderbare Erscheinung bei der Sättigung dieser Säuren mit dem Alkali, dass nämlich die Löslichkeit der Salze einen umgekehrten Gang für die Mekonsäure und die Paramekonsäure befolgt, und zwar in der Art, dass, wenn die erste ungefähr zur Hälfte gesättigt ist, sich schwer lösliches doppeltmekonsaures Kali niederschlägt, während die andere Säure, bei demselben Sättigungspunct angelangt, völlig gelöst bleibt. Das Gegentheil tritt ein, wenn die Sättigung vollendet ist; das doppeltmekonsaure Kali wird nach und nach wieder aufgelöst, und die Flüssigkeit erlangt ihre Durchsichtigkeit wieder, wenn nur genug Alkali vorhanden ist, dagegen fällt das paramekonsaure Salz beim

Sättigungspuncte nieder. Bei Anwendung von Ammoniak wiederholen sich dieselben Erscheinungen.

Die Mekonsäuren widerstehen kräftig der Einwirkung der Schwefelsäure; mit Unrecht hat man daher neuerdings behauptet, dass bei der Zerlegung des mekonsauren Baryts ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden müsse, weil die Mekonsäure davon verkohlt werde. Man muss concentrirte Schwefelsäure ziemlich lange mit Mekonsäure siedend erhitzen, ehe sich schwefelige Säure entwickelt, und selbst in diesem Falle hört die Auflösung fast nie auf, Eisenoxydsalze zu röthen. Mit Salpetersäure verhält es sich anders; es tritt eine so schnelle Gegenwirkung ein, dass man nur mit kleinen Mengen auf einmal operiren darf, sonst wird das Gemisch umhergeworfen. Es entsteht während dieser Reaction eine grosse Menge Oxalsäure. Salzsäure übt auf die Mekonsäure keinen andern Einfluss aus, als dass sie ihre Auflöslichkeit in Wasser vermindert.

---

3. *Denkschrift über das Asparamid und die Asparamidsäure,*

von

***Boutron - Charlard* und *Pelouze* *).**

Das Asparagin, ein neutraler Pflanzengrundstoff, welcher von Herrn *Robiquet* in den jungen Spargelsprossen entdeckt und seitdem in mehreren Varietäten der Kartoffeln, in der Süssholzwurzel, in der grossen Schwarzwurzel und in der Eibischwurzel aufgefunden worden ist, würde schon allein wegen seiner Gegenwart in diesen Vegetabilien die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen, steigerten auch seine eigenthümliche Zusammensetzung, worin eine so grosse Menge Stickstoff eingeht, die Schönheit und Nettigkeit seiner Formen, endlich seine Umbildung in einen neuen Körper durch den Einfluss der Basen und Säuren nicht noch das Interesse, womit das Studium desselben verknüpft ist.

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. LII. S. 90 u. ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

Seit der Analyse des Spargels durch *Robiquet* und der von ihm bei dieser Gelegenheit publicirten Abhandlung, war das Asparagin nicht wieder Gegenstand irgend einer Untersuchung geworden, bis Herr *Bacon*, Apotheker zu *Caën*, im Jahr 1827, eine neue, an Aepfelsäure gebundene, organische Base in der Eibischwurzel aufgefunden zu haben glaubte, welche er Althäïn zu nennen vorschlug, der neuen Eigenschaften wegen, womit sie nach seiner Meinung ausgestattet war. Die Arbeit *Bacon's* wurde bald darauf von den Herren *Plisson* und *Henry* d. S. wieder aufgenommen; sie zeigten, dass Althäïn, Asparagin und Agedoïl drei vollkommen idente Stoffe sind, und nahmen dabei Gelegenheit, eine sehr umfassende Monographie des Asparagins zu publiciren, worin sie seine Haupteigenschaften und die verschiedenen Reactionen, welche es unter dem Einfluss einer grossen Anzahl von chemischen Agentien erleidet, durchmusterten *). So standen die Sachen, als der sechste Band des *Traité de Chimie* von *Berzelius* erschien, worin, nach einer kurzen Wiederholung dessen, was in dieser Angelegenheit bereits geschehen, die neuen von *Wittstock* erhaltenen Resultate **) mitgetheilt werden, welche in gewissen Puncten denen der französischen Chemiker entgegengesetzt sind.

Begierig die Ursachen zu ergründen, welche solche Abweichungen herbeiführen konnten, entschlossen wir uns, den grössten Theil der Versuche zu wiederholen und sie vielleicht mit einigen neuen zu vermehren. Unsere erste Sorge ging dahin, uns das Asparagin recht rein und in hinreichend grosser Quantität zu verschaffen, um die Versuche vervielfältigen zu können. Das Asparagin, welches wir anwandten, war aus der Eibischwurzel dargestellt, da unter allen vegetabilischen Substanzen, in denen sich Asparagin vorfindet, diese Wurzel es in der grössten Menge zu enthalten scheint.

Um jeden Gedanken zu entfernen, dass das Asparagin die geringste Veränderung erlitten haben könne, such-

*) Vgl. N. Jahrb. I. 314 ff.

**) Vgl. *Poggendorff's* Ann. Bd. XX. S. 346 ff.

ten wir es auf eine einfache, leichte und möglichst naturgemässe Weise darzustellen. Das Verfahren der Herren *Henry* und *Plisson* schien uns vor dem von *Wittstock* den Vorzug zu verdienen, wir schlugen daher dasselbe ein, jedoch mit dem Unterschiede, dass wir uns des kalten Wassers bedienten anstatt des lauen, welches diese Chemiker vorschlagen. Die Reinheit des nach dieser Methode erhaltenen Productes rechtfertigte auch vollkommen unsere Wahl; wir wollen daher das Verfahren mit wenigen Worten beschreiben.

Fünf Kilogr. weisse Eibischwurzel wurden in kleine Stücke von ungefähr zwei Centimeter Länge geschnitten, dann zerquetscht, um die Fasern zu zerreissen, und mit 20 Kilogr. Wasser von 6° bis 7° Temperatur übergossen. Nach einer Maceration von 48 Stunden wurde das Ganze auf ein leinenes Seihetuch gegossen und die Wurzel abermals mit einer neuen Menge Wassers macerirt. Die vereinigten Colaturen wurden ungefähr zur Hälfte verdampft, hierauf, Behufs der Abklärung, zu wiederholten Malen durch ein wollenes Tuch geseihet, dann von Neuem im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft, endlich in eine Porcellanschale gegossen und bei gewöhnlicher Temperatur vier bis fünf Tage lang sich selbst überlassen. Es lagerten sich körnige Krystalle von ziemlich grossem Umfang ab, welche, nachdem sie von der aufschwimmenden Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser gewaschen worden, kaum gelblich gefärbt erschienen. Durch eine neue Krystallisation gereinigt, werden sie vollkommen weiss.

Dieses Verfahren mit kaltem Wasser, welches, wie man sieht, sehr einfach ist, gelang uns am besten. Lässt man dagegen die Wurzel kochen, so wird eine grosse Menge Schleim gelöst, welcher, in dem Mass als er durch das Kochen zerstört wird, wahrscheinlich auch die Zersetzung eines Theiles des Asparagins nach sich zieht. Wenigstens lässt alles vermuthen, dass es sich also verhalte, denn wir fanden mehrmals asparaginsaures Ammoniak in Eibischauszügen, welche durch Auskochen bereitet worden waren.

und aus denen sich kein Asparagin ausscheiden liess. Ausserdem rathen wir auch an, die Flüssigkeiten nicht bis zur Extractconsistenz zu verdampfen, weil sonst die Krystalle, bei ihrem Entstehen durch die Zähigkeit des Vehikels gehindert, keine deutliche hexagonale Form annehmen und sich minder leicht von der Mutterlauge trennen lassen.

Bevor wir uns mit der Elementarzusammensetzung des Asparagins und den Resultaten, zu welchen wir dadurch geführt wurden, beschäftigen, halten wir es für nützlich, zwei von uns gemachte Erfahrungen zu erwähnen, welche im offenbaren Widerspruche stehen mit denen, welche *Wittstock* bekannt gemacht hat. In seiner Arbeit über das Asparagin glaubt dieser Chemiker versichern zu können, dass der in Rede stehende Körper in der Eibischwurzel nicht fertig gebildet vorhanden, sondern ein Product aus der Reaction des Wassers auf die Eibischwurzel ist. Zu dieser Meinung veranlasst ihn der Umstand, dass, wenn man, wie er sagt, die Eibischwurzel zu wiederholten Malen mit Alkohol behandelt, diese dann durch eine neue Behandlung mit Wasser kein Asparagin liefert. Diese Erfahrung war merkwürdig genug, um uns zu veranlassen, ihre Bestätigung zu versuchen. Wir unterwarfen demnach 500 Grm. Eibischwurzel einer zweimaligen Behandlung mit zwei Liter siedenden rectificirten Alkohols, macerirten dann die ausgepresste Wurzel mit 4 Liter reinen Wassers, welches wir nach 36 Stunden erneuerten, und liessen die vereinigten und durchgeseiheten Flüssigkeiten bei gelinder Wärme verdampfen. Nach drei Tagen hatten sich 3,5 Grm. Asparagin abgeschieden, welches in Allem mit dem übereinstimmte, was aus der Eibischwurzel ohne vorgängige Behandlung mit Alkohol erhalten worden war. Dieser Versuch wurde mehrmals mit demselben Erfolge wiederholt. Er bietet daher nichts Analoges mit dem dar, welchen einer von uns, gemeinschaftlich mit Herrn *Robiquet*, bei Behandlung der bittern Mandeln beobachtete, und wir finden uns zu dem Schlusse geführt, dass die Ansicht von *Wittstock* in keiner Art gegründet ist.

Dieser Chemiker führt ferner an, er habe beobachtet,

dass der wässerige Auszug der Eibischwurzel beim Verdampfen immer saurer wurde und immer grössere und grössere Mengen Asparagin liefere. Werde aber die freie Säure, in dem Mass als sie sich bildet, durch Kalkwasser abgestumpft, so dass der wässerige Auszug während der ganzen Dauer des Verdampfens beinahe neutral bleibt, so erhalte man kein Asparagin, oder doch nur unbedeutende Spuren.

Da wir keinen Grund erblicken konnten, wesswegen die geringe Menge Säure, welche sich in dem Eibischauszug entwickelt, die Erzeugung des Asparagins bedingen sollte, so haben wir die Beschaffenheit der Flüssigkeiten von der ersten Stunde der Maceration an, bis zur Vollendung der Verdampfung mit grosser Genauigkeit beobachtet und zu unserm Erstaunen gefunden, dass sie sich constant wirkungslos gegen Lackmus verhielten. Wir kamen nun auf den Gedanken, ein geröthetes Papier in die Flüssigkeit zu tauchen, und fanden die blaue Farbe dieses Papiers nach einigen Secunden wieder hergestellt. Unser Erstaunen liess indess nach, als wir uns erinnerten, dass man sich seit einigen Jahren des Kalkes zum Bleichen der Eibischwurzel des Handels bedient. Wie dem auch sey, die Entwickelung einer Säure in dem Eibischauszuge scheint zur Erzeugung von Asparagin nicht nothwendig zu seyn, da wir es constant aus neutralen und sogar schwach alkalischen Flüssigkeiten erhielten.

Was den von *Wittstock* erwähnten Rohrzucker anlangt, wir haben denselben nicht krystallisirt erhalten können*); als wir aber, die schöne Entdeckung des Herrn *Biot* über die Circularpolarisation**) benützend, im Vereine mit diesem Physiker, den durch Behandlung der Eibischwurzel mit siedendem Alkohol von 0,843 erhaltenen

*) Der Unterzeichnete hat bei Herrn *Wittstock* bedeutende Quantitäten des aus der Althäwurzel gewonnenen Zuckers in vollkommensten krystallisirtem Zustande gesehen. Indess erschwert das in dieser Wurzel enthaltene kratzende Oel allerdings die Krystallisation dieses Zuckers in hohem Grade.

**) Vgl. das nachfolgende Heft. D. H.

Zucker der Wirkung dieser Polarisation unterwarfen: so ersahen wir, dass seine Beschaffenheit in der That mit der des Rohrzuckers ident war.

Analyse des Asparagins.

Die Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure wurde nach dem Verfahren von *Liebig* bestimmt; auch wurden, um jeden Irrthum zu vermeiden, welcher von der Absorption atmosphärischer Feuchtigkeit herrühren konnte, die Gemenge von Kupferoxyd und der zu analysirenden Substanz mittelst der kleinen Pumpe des Herrn *Gay-Lussac* und mit Beobachtung der von ihm angegebenen Vorsichtsmassregeln ausgetrocknet.

1) 2 Grm. krystallisirtes Asparagin erlitten bei 120° einen Gewichtsverlust von 0,252 Wasser.

2) 1,67 Grm. verloren 0,134.

Man erhält hieraus:

Wasserleeres Asparagin	87,418
Wasser	12,582

			Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,500	Grm. trockenes Asparagin lieferten	0,702	0,280
II.	0,500	— — — —	0,711	0,287
III.	0,810	— — — —	1,134	0,478

			Stickstoffgas.
I.	0,500	Grm. lieferten bei 0° T. und 0,76 B.	90 K. Centim.
II.	1,115	— — — —	198 —
III.	0,802	— — — —	140 —

Eine unbestimmte Menge Asparagin lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im luftleeren Raum ein Gasgemisch, worin sich Stickgas und Kohlensäure sehr nahe in dem Verhältnisse von 1 : 4 befanden (im erstem Versuche war nämlich das Verhältniss = 1 : 3,95 und im zweiten = 1 : 3,90).

Die obigen Zahlen ergeben für die Zusammensetzung des wasserleeren Asparagins in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnung nach MG.			
Kohlenstoff	38,32	39,31	38,70	8	MG. =	611,504	39,060
Wasserstoff	6,21	6,36	6,54	16	„ =	98,836	6,377
Stickstoff	22,80	22,49	22,11	4	„ =	354,072	22,610
Sauerstoff	32,17	31,84	32,65	5	„ =	500,000	31,953
	100,00	100,00	100,00			1564,412	100,000

Die Formel des bei 120° getrockneten Asparagins ist demnach:

$$C^8 H^{16} N^4 O^6$$

Krystallisirt enthält es 12,58 Proc. Wasser, was genau 2 MG. entspricht.

Analyse der Asparaginsäure.

Die Asparaginsäure, welche zu unsern Versuchen diente, war erhalten worden, durch Kochen von Asparagin mit Barytwasser im Ueberschusse, bis die Entwickelung von Ammoniak bereits einige Zeit aufgehört hatte; und nachheriges Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure, während die Flüssigkeit noch heiss war. Die Säure, welche in der Kälte äusserst wenig löslich ist, scheidet sich in Form von kleinen, seidenglänzenden, perlmutterartigen Krystallen ab, deren säuerlicher Geschmack dem der Schleimsäure sehr nahe steht. Dieses Verfahren lässt sich bequemer und rascher ausführen, als das des Herrn *Plisson*, dem zu Folge das Asparagin mit Bleiglätte gekocht und das asparaginsaure Blei durch einen Strom Schwefelwasserstoffgases zersetzt wird. Die Unlöslichkeit des Oxydes und des Bleisalzes verlängern beträchtlich die Dauer der Operation.

Die Asparaginsäure enthält kein Krystallwasser, denn sie verlor in einer Temperatur von 120° nichts an Gewicht.

			Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,500	lieferten	0,700	0,240
II.	0,610	—	0,848	0,305
III.	0,755	—	1,070	0,385

							Stickstoffgas.
I.	1,205	lieferten	bei 0°	T. und	0,76 B.		107 Kub. Centim.
II.	0,500	—	—	—	—		45
III.	1,000	—	—	—	—		88

Wie beim Asparagin haben wir auch hier das Verhältniss des Stickgases zur Kohlensäure bestimmt, und es im ersten Versuche = 1 : 7,85; im zweiten = 1 : 7,94 gefunden.

Diesen Analysen zufolge besteht die Asparaginsäure also in 100 Theilen aus:

	I.	II.	III.	Berechnung nach MG.		
Kohlenstoff	38,71	38,43	39,18	8 MG.	611,504	38,80
Wasserstoff	5,32	5,52	5,65	14	87,357	5,54
Stickstoff	11,40	11,25	11,15	2	177,036	11,23
Sauerstoff	44,57	44,80	44,02	7	700,000	44,43
	100,00	100,00	100,00		1575,897	100,00

Die Sättigungscapacität und das Mischungsgewicht der Asparaginsäure wurden durch Analyse der neutralen Blei- und Silberoxydsalze erforscht.

1,307 neutrales, bei 120° getrocknetes asparaginsaures Blei gaben 0,638 Oxyd und 0,669 Säure.

0,836 neutrales asparaginsaures Silberoxyd enthielten 0,430 Oxyd und eben so viel Säure.

Hieraus ergeben sich als Mischungsgewicht der Asparaginsäure die Zahlen 1462 und 1451.

1 Grm. des Bleisalzes lieferte 0,772 Kohlensäure und 0,242 Wasser. Dieselbe Menge gab bei 0° und 0,76 m 48 Kub. Centim. Stickgas.

Diess giebt für die Zusammensetznng der an Basen gebundenen Asparaginsäure:

		Berechnung nach MG.			
Kohlenstoff	41,70	8 MG.	=	611,504	41,78
Wasserstoff	5,25	12	=	74,877	5,11
Stickstoff	11,90	2	=	177,036	12,09
Sauerstoff	41,15	6	=	600,000	41,02
	100,00			1463,417	100,00

Das Mischungsgewicht ergiebt sich demnach = 1463,41 anstatt der durch den Versuch gefundenen Mittelzahl 1456.

Die Asparaginsäure enthält also ein Mischungsgewicht Wasser, welches sie nur beim Eingehen von Verbindungen mit Basen verliert; ihre Sättigungscapacität ist = $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. = 6,836.

In den basischen Salzen ist die Asparaginsäure mit doppelt so viel Base als in den neutralen Salzen verbunden.

Im 6ten Bande seines *Traité de Chimie* macht *Berzelius* die Bemerkung, dass, wenn das Asparagin in Ammoniak und Asparaginsäure allein zerlegt würde, letztere allen im Asparagin vorhandenen Kohlenstoff, folglich in *derselben* Gewichtsmenge viel mehr von diesem Körper

enthalten müsste. Diese Bemerkung, welche Ursache war, dass wir lange Zeit, aber vergebens, in den Reactionen des Asparagins die Bildung einer andern Substanz als Ammoniak und Asparaginsäure aufsuchten, hörte dann erst auf, uns zu beschäftigen, als wir unsere Analysen beendigt hatten. Wir erstaunten nun nicht mehr, stets dieselben Kohlenstoffmengen zu finden, wie die Herren *Henry* und *Plisson*, sondern wir nahmen bald wahr, dass wenn die Entwickelung von Ammoniak, welche während der Umwandelung des Asparagins in Asparaginsäure stattfindet, die Kohlenstoffmenge in letzterer vermehren musste, gleichzeitig auch eine Menge Wasser in derselben Säure gebunden wurde, welches nahe das Gleichgewicht wieder herstellte.

In der That giebt ein At. wasserleeres Asparagin, dessen Gewicht = 1665,40, ein At. gewässerte Asparaginsäure = 1575,89, und in derselben Zeit, wo sich unter dem Einflusse der Alkalien oder der Säuren 1 At. Ammoniak = 212,47 entwickelt, verbinden sich 2 At. Wasser = 224,96 mit der Säure, wodurch sich erklärt, warum diese letztere im Hydratzustand etwas weniger Kohlenstoff als das Asparagin selbst enthält, und wirklich auch enthalten muss.

Dieses Resultat, welches sich aus einer blosen Vergleichung der Analysen des Asparagins und der Asparaginsäure ableiten liess, ist überdem durch den Versuch bestätigt worden.

2 Grm. wasserleeres Asparagin lieferten, mit Barytwasser gekocht und durch Schwefelsäure zersetzt, 2,010 Asparaginsäure.

Die vergleichende Prüfung der Analysen des Asparagins und der Asparaginsäure führt zu dem interessanten Resultate, dass ersteres nicht Anderes ist, als asparaginsaures Ammoniak, weniger einer gewissen Menge Wasser, dass es also das Beispiel eines dem Oxamid vollkommen analogen Körpers darbietet. In der That kann die Umwandlung des Asparagins in asparaginsaures Ammoniak durch folgende Gleichung dargestellt werden:

Asparagin. Wasser. Asparagins. Ammoniak.

$$C^8 H^{16} N^4 O^6 + H^2 O = H^6 N^2 + C^8 H^{12} N^2 O^6$$

Demgemäss erzeugt ein At. Asparagin durch Reaction auf 1 At. Wasser ein At. asparaginsaures Ammoniak, in derselben Weise, wie ein At. Oxamid ein At. oxalsaures Ammoniak, und ein At. Benzamid ein At. benzoësaures Ammoniak erzeugt.

Um möglicher Weise eine noch vollständigere Gewissheit über die Analogie des Asparagins mit dem Oxamid zu erhalten, haben wir es in einer einfachen, an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre der Einwirkung des destillirten Wassers unter einem Drucke von zwei bis drei Atmosphären unterworfen. Nach Verlauf von einigen Stunden wurde die erkaltete Röhre unter Quecksilber geöffnet. Es entwickelte sich nichts Gasförmiges, auch stieg das Quecksilber in die Röhre nur so wenig empor, dass wir uns nicht scheuen, die Ursache davon der Dilatation zuzuschreiben, welche die Luft beim Zuschmelzen der Röhre erfahren.

Die wässerige Lösung des Asparagins, welche vorher durch kein metallisches Salz gefällt wurde, entwickelte nun in der Kälte häufige ammoniakalische Dämpfe bei der Berührung mit Alkalien, fällte Silber- und Bleisalze und bot alle Charaktere des asparaginsauren Ammoniaks dar.

Dieser Versuch scheint uns sehr geeignet, unsere Betrachtungsweise des Asparagins zu bekräftigen.

Der Harnstoff verhält sich, nach den Erfahrungen des Herrn *Dumas*, ähnlich dem Oxamide, wenn man es der Einwirkung derselben Agentien unterwirft; es verwandelt sich in Ammoniak und Kohlensäure. Seine Zusammensetzung, durch die schönen Arbeiten des Herrn *Wöhler* unwiderruflich festgestellt, entspricht sehr gut dieser Umwandlung.

Stellen wir diesen Körper dem Oxamide, Benzamid und Asparagin zur Seite: so erhalten wir folgendes Bild von der Zusammensetzung dieser vier Substanzen und ihrer Umwandelung in ammoniakalische Salze unter dem Einflusse des Wassers:

Oxamid.	Wasser.	Oxals. Ammoniak.

$$N^2 C^2 H^4 O^2 + H^2 O = N^2 H^6 + C^2 O^3$$

Benzamid.	Wasser.	Benzoës. Ammoniak.

$$N^2 C^{14} H^{14} O^2 + H^2 O = N^2 H^6 + C^{14} H^{10} O^3$$

Harnstoff.	Wasser.	Kohlens. Ammoniak.

$$N^2 C H^4 O + H^2 O = N^2 H^6 + C O^2$$

Asparagin.	Wasser.	Asparagins. Ammoniak.

$$N^4 C^8 H^{16} O^5 + H^2 O = N^2 H^6 + C^8 H^{12} N^2 O^6$$

Was Herr *Dumas* vorhergesehen und angekündigt hatte, findet sich also jetzt realisirt. Das Oxamid, dessen Entdeckung ihm angehört, ist der Typus einer Familie geworden, welche sich ohne Zweifel noch mehr vergrössern wird, wenn man der Einwirkung der Säuren und der Alkalien auf die stickstoffhaltigen Substanzen mehr Aufmerksamkeit geschenkt haben wird.

Bereits ist bekannt, dass Amygdalin und Sinapisin bei der Behandlung mit einer siedenden Kalilösung Ammoniak entwickeln, wiewohl man die andern, während dieser Reaction entstehenden, Producte noch nicht kennt.

Das Allantoïn und das Cysticoxyd werden vielleicht ebenfalls in diese Classe von Zusammensetzungen gehören. Das Caffeïn entwickelt beim Kochen mit Baryt viel Ammoniak. Diese Substanz, welche sich besonders durch ihren grossen Stickstoffgehalt auszeichnet, ist neuerlich von *Pfaff*, *Liebig* und *Wöhler* analysirt worden, welche ihre Zusammensetzung der Formel $C^4 H^5 N^2 O$ entsprechend fanden *). Angenommen, dass sich das Caffeïn, unter denselben Einflüssen, in gleicher Weise wie das Asparagin verhalte, so würde es, wie letzteres, nur in Ammoniak und Asparaginsäure zerfallen können.

In der That

$$C^4 H^5 N^2 O + 2 (H^2 O) \quad \frac{H^6 N^2 + C^8 H^{12} N^2 O^6}{2}$$

d. h. ein At. Caffeïn würde durch Aufnahme von 2 At. Wasserbestandtheilen sich in ½ At. asparaginsaures Ammoniak umwandeln können.

*) Vgl. N. Jahrb. (1832) IV. 373.

Indess, da uns nur eine sehr geringe Menge Caffeïn zu Gebote stand, so haben wir bis jetzt nur die erwähnte Ammoniakentwickelung bestätigen können, und es wäre daher wohl möglich, dass sich die Sachen anders verhielten, als wir voraussetzen. Wir nehmen uns vor, auf diesen Gegenstand zurückzukommen; für jetzt begnügen wir uns damit, die im Vorhergehenden besprochene Analogie zwischen dem Asparagin und dem Caffeïn zu bezeichnen, und daran zu erinnern, dass diese beiden unmittelbaren Grundstoffe und das asparaginsaure Ammoniak sich, in Betreff ihrer Zusammensetzung, nur durch das Wasser unterscheiden, welches darin in mehr oder minder grosser Menge enthalten ist. Uebrigens sind wir weit entfernt, diesen Ideen mehr Wichtigkeit beizulegen, als sie wirklich verdienen. Was indess das Asparagin anlangt, so vereinigen sich unsere Versuche, wie unsere Analysen dahin, demselben einen Platz neben dem Oxamide des Herrn *Dumas* und dem Benzamide der Herren *Wöhler* und *Liebig* anzuweisen, und wir schlagen daher vor, wegen dieser Analogie, den Namen Asparagin in *Asparamid*, und so auch den der Säure in *Asparamidsäure* umzuwandeln.

Es ist bemerkenswerth, dass das krystallisirte Asparagin genau die Menge Wasser enthält, welche es bedarf, um in asparaginsaures Ammoniak umgewandelt zu werden, wenn man annimmt, dass dieses Salz, wie alle Ammoniaksalze der Art, 1 At. Wasser zurückhält; denn die Formel $C^8 H^{16} N^4 O^5 + 2\dot{H}$, welche ein At. gewässertes Asparagin darstellt, stellt auch 1 At. gewässertes asparaginsaures Ammoniak dar

$$= N^2 H^6 + C^8 H^{12} N^2 O^6 + \dot{H}.$$

Die Asparaginsäure besitzt eine grosse Neigung, sich mit einem Ueberschusse von Base zu verbinden. Sogar das Kupfersalz, welches sich aus einer sauren Flüssigkeit abscheidet, ist halb asparaginsaures Kupferoxyd. Kalk und Baryt bilden ebenfalls basische Salze, welche löslich und krystallisirbar sind.

Gebrannte Magnesia übt auf das Asparagin keine andere Wirkung aus, als Baryt. Es wird Ammoniak entwickelt und asparaginsaure Magnesia erzeugt, welche sich beim Verdampfen in Form einer weissen, unkrystallisirbaren Masse von gummiartigem Ansehen darstellt. Wir haben dieses Salz vergebens in der Eibischwurzel aufgesucht, wo es *Wittstock* gefunden haben will.

Wir werden die Eigenschaften des Asparagins, der Asparaginsäure und ihrer Salze nicht ausführlicher beschreiben, da dieses schon mit Sorgfalt von den Herren *Henry* und *Plisson* geschehen ist; erwähnen wollen wir nur, dass keine der Personen, denen wir die Asparaginsäure und ihre Salze kosten liessen, darin den Geschmack nach Fleischbrühe finden konnte, welchen Herr *Plisson* als einigermassen diesen Substanzen eigenthümlich bezeichnet hat.

---

4. *Beiträge zur Zoochemie*,

vom

Dr. *H. Wackenroder*,
Professor zu Jena.

Die nachfolgenden Beiträge sind das Ergebniss von chemischen Untersuchungen, welche nach den dazu sich darbietenden Gelegenheiten und Veranlassungen angestellt wurden. Sie haben daher auch keinen Zusammenhang unter einander, und jede Untersuchung wurde nur für sich und in besonderer Absicht angestellt, meistens, um den pathologischen Se- und Excretionen des menschlichen Körpers auch auf chemischem Wege nachzuspüren. Auf grosse und wichtige Resultate war hierbei allerdings nicht zu rechnen; soll aber die Chemie der Physiologie und Pathologie nützen — und nicht mit Unrecht wiederholt die Medicin ihre Ansprüche fortwährend — so müssen auch einzelne Beobachtungen gesammelt und zu weiterer Anwendung in der Wissenschaft aufbewahrt werden. Die Chemie, wel-

che man die Mathematik aller Naturwissenschaft nennen möchte, kann häufig nur einzelne Aufgaben verschiedenen Inhaltes lösen, um Vordersätze und Data für grössere Rechnungen von weitem Umfang und allgemeiner Beziehung zu liefern. Daher mögen auch diese Beiträge eine billige Beurtheilung und gute Aufnahme erfahren, sowie auch die, welche künftig mitzutheilen, sowohl meine Collegen und Freunde, als auch das eigene Interesse an zoochemischen Untersuchungen mich veranlassen werden.

1.

Harn von gesunden Kindern.

Der Harn der Kinder ist schon mehrmals untersucht worden, namentlich von *Scheele*, *Proust*, *Fourcroy*, *Vogel*, *Wurzer* und *Berzelius*, wobei dann hauptsächlich auf den Unterschied, welcher zwischen diesem und dem Harn Erwachsener stattfindet, gesehen wurde. Die nachfolgenden Untersuchungen sind ebenfalls vornämlich aus diesem Gesichtspuncte vorgenommen worden, und zwar auf Veranlassung eines meiner frühern Zuhörer, des Herrn Dr. *Martin*, welcher zum Behufe seiner Inaujural-Dissertation noch besonders darüber Aufklärung zu haben wünschte, in welcher Beziehung der Kinderharn zu den gar nicht selten wahrgenommenen Harnconcretionen der Kinder stehe. Es sind daher mehrere Harne von gesunden und auch einer von einem kranken Kinde diesem Zwecke gemäss untersucht worden, und aus diesen Analysen erlaube ich mir die folgenden Resultate herauszuheben.

1) Harn von einem einjährigen Kinde weiblichen Geschlechts.

Dieser Harn war hell und klar, ohne Farbe, von schwachem uriuösen Geruch und saurer Reaction. Nach Verlauf von einigen Tagen trübte sich derselbe ein wenig, nahm einen faulen urinösen Geruch an, verlor aber noch nicht seine saure Reaction.

Die ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalkwasser, Chlorcalcium und oxalsaures Kali zeigten einen nicht ganz geringen Gehalt von phosphorsaurem Kalke darin an.

Auch ziemlich viel schwefelsaure und salzsaure Salze nebst Ammoniak waren in demselben enthalten. Der mit Salpetersäure vermischte Harn blieb völlig farblos, auch nach Verlauf von mehreren Tagen, und roch alsdann auch gar nicht nach Harn. Harnsäure und Benzoësäure konnte durchaus nicht darin aufgefunden werden; hingegen gab der geringe, gelblich-weisse Rückstand des abgedampften Harnes mit kalter Salpetersäure krystallisirten salpetersauren Harnstoff. — Hiernach wäre also der Unterschied zwischen diesem Harn und dem von Erwachsenen hauptsächlich in dem Mangel des erstern an Harnsäure, in dem geringern Gehalt an erdigen Salzen und in der geringern Zersetzbarkeit des Harnstoffes, die von der gewöhnlich vorkommenden eiweissstoffartigen Materie im Harne vorzüglich befördert zu werden scheint, begründet.

2) Harn von einem neunjährigen Kinde männlichen Geschlechts.

Dieser Harn war vollkommen hell und klar, von hellweingelber Farbe, von gewöhnlichem, jedoch nicht starkem Harngeruch und schwach saurer Reaction. Nach einigen Tagen sonderte sich ein weisser, schleimiger Bodensatz unter Trübung des Harns ab, in dem aufs Neue filtrirten Harne war aber sonst keine namhafte Veränderung zu bemerken.

Bei der Prüfung mit den hier anwendbaren Reagentien wurde keine auffallende Verschiedenheit von dem Verhalten des Harns Erwachsener bemerkt; namentlich brachten auch Gallusauszug und salpetersaures Quecksilberoxyd Trübungen hervor, zum Zeichen der Anwesenheit der thierischen extractiven Materie, welche man für eine eiweissstoffartige, oder, wie es meistens geschieht, für Osmazom halten kann. Auch bewirkte Salpetersäure eine rothe Färbung und nach längerm Stehen einen Absatz von wenigen röthlichen Krystallen von Harnsäure.

Es wurden 60 Grm. dieses Harnes vorsichtig und langsam bis zur Extractconsistenz abgedampft. Das ziemlich steife Harnextract wog 1,65 Grm.

Der braune Rückstand wurde mehrere Male mit Alkohol von 84° in der Wärme ausgezogen, die gewonnene dunkelweingelbe Flüssigkeit aber bis zur Extractdicke wieder eingedampft, wo alsdann ein rothbrauner sauer reagirender Rückstand von 1,0 Grm. Gewicht zurückblieb. In demselben waren, ausser Harnstoff, freier Milchsäure und milchsaurem Natron, auch Chlornatrium, wenig salzsaures Ammoniak, Spuren von schwefelsaurem Natron, und eine geringe Menge eiweissstoffartiger Substanz enthalten. Der in Alkohol unauflösliche Rückstand von 0,65 Grm. wurde mit Wasser behandelt, worin er sich bis auf eine graue, pulverige Substanz auflöste. Die abfiltrirte Flüssigkeit war hell und ungefärbt, und wurde nun weiter analysirt. Dieselbe enthielt vornämlich Chlor, viel weniger Schwefelsäure und Phosphorsäure, sämmtlich an Natron gebunden, nebst sehr wenig Kalk- und Talkerde-Salzen.

Die vom Wasser unaufgelöst gebliebenen 0,05 Grm. wurden mit Hinterlassung einer Spur Kieselerde von Salpetersäure vollkommen aufgelöst, und bestanden der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Kalk, nebst einer sehr geringen Menge von phosphorsaurer Talkerde und Harnsäure.

Dieser Untersuchung zu Folge würden in 100 Theilen dieses Harnes 2,75 Proc. fester Bestandtheile enthalten gewesen seyn, und diese bestehen aus:

1) In Weingeist auflöslichen Theilen, als:	
Harnstoff, Milchsäure, milchsaurem Natron, Chlornatrium, nebst wenig salzsaurem Ammoniak, Spuren von schwefelsaurem Natron und einer geringen Menge von eiweissstoffartiger Substanz (oder Osmazom).	— 1,66
2) In Wasser auflöslichen Theilen, als:	
Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, phosporsaurem Natron, nebst sehr wenig Kalk- und Talkerde-Salzen.	— 1,00
3) In diluirter Salpetersäure auflöslichen Theilen, als:	
phosphorsaurem Kalke, nebst geringen Mengen von phosphorsaurer Talkerde, von Harnsäure und Kieselerde.	— 0,08
	2,74

8) Harn von einem eilfjährigen Kinde männlichen Geschlechts.

Der Harn, welcher ein wenig trübe war, zeigte eine dunkelweingelbe Farbe, besass den Geruch nach frischem Harn, und reagirte sauer. Nach einigen Tagen hatte derselbe einen ziemlich starken, schleimigen Bodensatz von eiweissstoffartiger Materie fallen lassen, ohne dabei seine saure Reaction zu verlieren. Ueberhaupt erwies sich dieser Harn dem Harn Erwachsener noch ähnlicher, als der vorhergehende.

Von den Prüfungen mit Reagentien ist daher auch wenig Bemerkenswerthes anzuführen. Die Niederschläge durch die Alkalien, Metallsolutionen u. s w. waren verhältnissmässig stark, auch brachte Gallusauszug einen weissen, die eiweissstoffartige Materie, oder das Osmazom im Harne charakterisirenden, und Salpetersäure einen geringen röthlichen, krystallinischen Niederschlag von Harnsäure zu Wege.

Von dem zuvor filtrirten Harne wurden 60 Grm. bis zur Extractdicke eingedampft, wobei ein Rückstand von 1,7 Grm. zurückblieb. Derselbe war von dunkelbrauner Farbe, zog aus der Luft allmälig Wasser an, und wurde in diesem etwas erweichten Zustande mehrere Male mit warmen Alkohol von 84° extrahirt. Es hatten sich hierbei 0,85 Grm. aufgelöst. Die bräunliche Auflösung gab durch Verdunsten des Weingeistes einen dunkelbraunen, an der Luft leicht feucht werdenden, sauer reagirenden Rückstand, aus welchem kleine Krystalle anschossen. Nach genauer Untersuchung ergab sich, dass Harnstoff, freie Milchsäure und milchsaures Natron, ferner Chlornatrium, salzsaures Ammoniak, eine geringe Menge von schwefelsaurem Natron, und ziemlich viel von der eiweissstoffartigen Substanz (oder Osmazom) die Bestandtheile des weingeistigen Extractes waren.

Das im Alkohol Unauflösliche von 0,85 Grm. Gewicht löste sich in Wasser grösstentheils auf. Die filtrirte Auflösung erschien bräunlich gefärbt, und enthielt hauptsächlich Chlor, ziemlich viel Schwefel- und Phosphorsäure,

sämmtlich an Natron gebunden, und sehr wenig Kalk- und Talkerde-Salze.

Der vom Weingeist und vom Wasser nicht aufgenommene Rückstand wog 0,1 Grm., wurde von diluirter Salpetersäure mit Hinterlassung von wenig Kieselerde aufgelöst, und bestand aus phosphorsaurem Kalke, nebst wenig phosphorsaurer Talkerde und Harnsäure.

Nach dieser Untersuchung würden also 100 Theile dieses Harnes 2,83 Theile fester Stoffe enthalten haben, und diese würden zusammengesetzt seyn aus:

1) In Weingeist auflöslichen Theilen, als:

Harnstoff, Milchsäure, milchsauren Salzen, Chlornatrium, geringen Mengen von salzsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Natron, und ziemlich viel eiweissstoffartiger Substanz.	— 1,41

2) In Wasser auflöslichen Theilen, als:

Chlornatrium, schwefelsaurem Natron, phosphorsaur. Natron, und sehr wenig von Kalk- und Talkerde-Salzen.	— 1,25

3) In diluirter Salpetersäure auflöslichen Theilen, als:

phosphorsaurem Kalke, nebst wenig phosphorsaurer Talkerde, wenig Harnsäure und wenig Kieselerde.	— 0,16
	2,82

Bei näherer Beleuchtung ergiebt sich also aus diesen Untersuchungen des Kinderharnes, dass der Unterschied zwischen dem Harne der Kinder und dem der Erwachsenen mehr in der Quantität, als in der Qualität seiner Bestandtheile begründet ist, indem letzterer nach *Berzelius* Analyse ungefähr 7 Procent fester Theile aufgelöst enthält. Mit den Jahren nehmen, wie man auch gewöhnlich annimmt, die Salze, namentlich die erdigen, in dem Harne zu. Die Harnsäure, welche anfänglich in dem gesunden Kinderharne ganz fehlt, oder höchstens nur in geringer Men-

ge vorkommt, tritt später deutlicher hervor, weshalb es denn auch nicht unerklärlich ist, dass durch eine abnorme Nierenthätigkeit theils die Menge von Harnsäure, theils von erdigen Salzen so zunehmen kann, dass auch bei Kindern, wie bei Erwachsenen, Concretionen von einer und derselben Mischung so wohl in der Harnblase, als auch in den Nieren entstehen können. Insbesondere scheint noch eine Abweichung darin zu liegen, dass die durch Galläpfeltinctur, zuweilen auch durch Einfachchlorquecksilber und Salpetersäure fällbare organische Materie, welche man Osmazom, besser aber wohl eiweissstoffartige Substanz nennen mag, ebenfalls mit den Jahren zunimmt. Dieser oder einer andern extractiven Materie mag man auch die braune Farbe zuschreiben, die um so mehr bei dem abgedampften Harne hervortritt, je älter das Subject ist, welches den Harn excernirte.

II.

Harn von einem an entzündlicher Reitzung der Harnblase leidenden Kinde.

Ein 1¼ Jahre altes Kind, männlichen Geschlechts, hatte anhaltend an Hautausschlägen, besonders an scrophulösem Grinde gelitten. Nach dem Verschwinden der Ausschläge stellten sich Strangurie und Dysurie ein, welche Krankheitszustände durch Anwendung alkalischer Mittel gehoben wurden. Da es von Interesse war, zu erfahren, welchen Einfluss die entzündliche Affection der Harnblase auf die Mischung des gelassenen Harns ausübe, so wurde mir der Harn zur chemischen Prüfung vom Herrn Dr. *Martin* übergeben.

Der Harn war schwach uringelb, ein wenig trübe von ausgeschiedenem Blasenschleim, und von schwachem Harngeruch. Derselbe reagirte ziemlich stark sauer. Aetzendes Kali und die kohlensauren Alkalien brachten schwache, aber auf Zusatz von phosphorsaurem Natron stärkere Trübungen und Niederschläge hervor. Da Aetzammoniak einen ziemlich starken Niederschlag, oxalsaures Kali aber nur eine geringe Trübung hervorbrachten, so ging daraus

deutlich hervor, dass weniger phosphorsaurer Kalk, als phosphorsaure Talkerde in dem Harn enthalten sey. Alkohol bewirkte kaum eine Trübung und so auch Chlorcalcium, hingegen war der Niederschlag voluminös bei Anwendung von Chlorcalcium mit Aetzammoniak vermischt. Ebenso erzeugte Kalkwasser einen voluminösen schleimigen Niederschlag. Salpetersäure entwickelte ohne Trübung der Flüssigkeit einen starken unangenehmen Harngeruch, und bewirkte eine röthliche Färbung derselben. Silberoxyd-, Bleioxyd-, Quecksilberoxydul- und Chlorbaryum-Auflösungen gaben copiöse Niederschläge, aus deren Verhalten die Gegenwart ungewöhnlich grosser Mengen von Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure erkennbar waren. Bei weiterer Untersuchung ergab sich auch ein Gehalt von Ammoniak und eiweissstoffartiger Materie in dem Harne.

Beim Abdampfen hinterliess der Harn einen weissen Rückstand, aus welchem vollkommene Würfel auskrystallisirten. Derselbe reagirte stark sauer. Vom Wasser wurde er wieder mit Trübung aufgenommen; durch Abdampfen mit Salpetersäure liess sich zwar keine Harnsäure darin entdecken, aber wohl schied diese Säure aus der concentrirten Auflösung, unter röthlicher Färbung, einen geringen Niederschlag bei längerm Stehen ab. Nach dem Verbrennen des Harnstoffs und der Milchsäure hinterblieb ein nur schwach alkalisch reagirender Aschen-Rückstand, in welchem viel Chlor und Phorphorsäure und sehr wenig Schwefelsäure, sämmtlich gebunden an Kali und Natron, nebst Talkerde und Kalk enthalten waren.

Dieser krankhaft abgesonderte Harn unterschied sich daher von dem gesunden Harne ganz junger Kinder hauptsächlich dadurch, dass derselbe eine grössere Menge von alkalischen und erdigen Salzen, eine merkliche Menge von Harnsäure, und höchst wahrscheinlich, neben der freien Milchsäure, auch freie oder an Ammoniak gebundene Phosphorsäure enthielt, indem in der Asche der festen Bestandtheile des Harnes kein kohlensaures Salz angetroffen wurden. Die ärztliche Anwendung alkalischer Mittel, namentlich des zweifach-kohlensauren Kalis, erscheint mithin

auch gerechtfertigt, indem, wie es hinreichend bekannt ist, die kohlensauren Alkalien in den Harn übergehen, und hier also das Uebermass der freien Säure sättigen mussten. Auch die pflanzensauren Alkalien, welche, nach *Wöhler*, (*Zeitschrift für Physiologie* von *Tiedemann* und *Treviranus*. Bd. 1. Hft. 1. S. 143.) als kohlensaure Salze in den Harn gelangen, hätten ebenfalls guten Erfolg haben können.

III.

Nierensteine von einem Kinde.

In der hiesigen akademischen Sammlung pathologischer Präparate befand sich auch eine Concretion, welche vor einiger Zeit bei der Section der Leiche eines zwanzig Wochen alten Kindes in dem Nieren-Becken desselben gefunden worden war. So viel man weis, waren es keine bemerkenswerthen Umstände, unter denen das Kind erkrankt und gestorben war. Dieser Mangel an Nachrichten ist aber von keiner grossen Erheblichkeit, da das zarte Alter des Kindes ohnehin kein langes Erkranken möglich machte, und es schien immer interessant genug, diese noch nicht oft analysirten Concretionen einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen.

Von diesen Nierensteinen fanden sich fünf Stück von Erbsen- und Linsen-Grösse vor. Sie waren eckig, jedoch abgerundet, ausserhalb ein wenig rauh, unter der Loupe aber nicht krystallinisch, und von gelblichweisser oder grauer Farbe. Auf dem Schnitte zeigten sie undeutliche concentrische Lagen und nur eine Anlage zur Krystallisation. Sie waren nicht hart und liessen sich leicht zerreiben.

Im Feuer zersprangen sie anfangs etwas, schwärzten sich dann, ohne eine Schmelzung zu erleiden, entwickelten keinen ausgezeichneten Geruch, und die Kohle hinterliess nach völliger Verbrennung im Platinlöffel blos eine sehr geringe Menge eines geschmolzenen Salzes, welches sich völlig in Wasser auflöste, alkalisch reagir-

te, und nach genauer Prüfung nur aus Chlornatrium und pyrophosphorsaurem Natron bestand.

In Salpetersäure lösten sich die Nierensteine unter Bildung eines weissen Schaumes zu einer völlig klaren, gelblichen Flüssigkeit auf, welche beim Eintrocknen Purpursäure lieferte, deren Farbe besonders auf Zusatz von Wasser schön roth wurde. In Aetzkali geworfen, entwickelte sich aus den Concretionen verhältnissmäsig viel Ammoniak, und in der Wärme bildete sich eine klare farblose Auflösung, aus welcher Salzsäure die Harnsäure in feinen seidenglänzenden Nadeln niederschlug.

Da demnach diese Nierensteine aus Harnsäure mit Ammoniak, nebst einer geringen Menge von Chlornatrium und phosphorsaurem Natron bestanden, so wird dieses als Beleg für die Meinung dienen können, dass schon in der frühesten Lebensperiode die Nierenthätigkeit derjenigen fehlerhaften Abweichung fähig sey, in deren Folge die aus fast reiner Harnsäure bestehenden Nieren-Concretionen erzeugt werden.

IV.

Harn von einem an Inedia leidenden Mädchen.

Die chemische Untersuchung dieses Harnes bietet zwar an sich nicht viel Bemerkenswerthes dar, allein in Berücksichtigung der Krankheit der Patientin, welche diesen Harn excernirte, möchte die Mittheilung meiner Beobachtungen auch für die pathologische und physiologische Chemie einiges Interessante darbieten. Daher erlaube ich mir auch, aus der, vom Herrn Geheimen Hofrath und Professor Dr. *Kieser* mir gütigst mitgetheilten, Krankengeschichte dieser Patientin zuvor einige Notizen auszuheben.

Caroline M., ein Mädchen von 19 Jahren, hatte seit längerer Zeit, nach unvorsichtiger Unterdrückung der Katamenien, an krampfhaften Zuständen gelitten, welche sich so verschlimmerten, dass die Kranke im April 1832 hier ärztliche Hülfe suchte. Aller angewandten Mittel unge-

achtet entwickelte sich, unter Zunahme der Nervenreizbarkeit, ein eigenthümlicher, von dem Sexualsysteme besonders ausgehender, durch hysterische, epileptische, kataleptische und andere ähnliche Paroxismen, vorzüglich aber durch einen anhaltenden Krampf im Schlund und durch eine völlige Inedia, welche vom 19. April bis 25. Jun. andauerte, ausgezeichneter Krankheitszustand. Während der genannten Zeit nahm die Kranke weder Speise noch Trank zu sich, indem der Krampf im Schlunde das Schlingen, selbst von Flüssigkeiten, sehr erschwerte, und auch zugleich eine gänzliche Abneigung gegen Speise und Trank, wie bei der Wasserscheu, sich einstellte. Die gänzliche Enthaltung der Kranken von Nahrung wurde durch sorgfältige Bewachung derselben constatirt. Da die Patientin während der ersten Zeit der Inedia nicht merklich abmagerte, so war es um so auffallender, dass die Harnexcretion nicht allein fortwährend Statt fand, sondern selbst gegen das Ende jenes Zeitraumes sehr zunahm, wo alsdann aber eine sehr auffallende Abmagerung der Patientin eintrat. In den ersten 6 Wochen der Inedia gingen täglich 2 bis 5 Unzen Harn ab, vom 12. bis 25. Juni aber täglich 12 bis 18 Unzen. Es war daher nicht unwichtig zu wissen, von welcher Beschaffenheit dieser Harn war, dessen wässriger Theil ohnehin nur durch die Haut in den Körper gelangt sein konnte. Ein paar Monate nach dem Aufhören der Inedia starb indessen die Kranke in Folge anderweitiger Leiden, und die Section zeigte eine Verhärtung der Ovarien und Vereiterung der rechten, tuberculös gewordenen Lunge.

Der Harn der Kranken vom 1. bis 17. Juni wurde mehrere Male genau untersucht, zeigte aber immer dieselben chemischen Reactionen, und bis auf den, in den letzten Tagen der Inedia gelassenen, auch meistens denselben Gehalt an festen Bestandtheilen. Letztere betrugen 6 Proc. des Harnes am 1. und 5. Juni, in welcher Zeit ungefähr 4 Unzen davon gelassen wurden. Wenn man diesem nach den Abgang des Harnes für die ganze Dauer der Inedia von 68 Tagen im Mittel nur auf 4 Unzen 4 Scrupel setzen

will, während ohne Zweifel die ganze Menge des gelassenen Harnes grösser war: so verlor die Kranke während dieser Zeit 17 Unzen fester Bestandtheile durch den Abgang des Harnes.

Der untersuchte Harn besass bald eine mehr gelbe, bald mehr braune Farbe, wie eine normal secernirte urina cocta. Bei mehrtägigem Stehen bildete sich ein geringer schleimiger Bodensatz in dem anfangs ganz klaren Harn, aber es setzten sich weder erdige Salze, noch Harnsäure daraus ab. Auch blieb der Harn sauer und lange unverändert, oder wurde doch nur ein wenig flockig, kam aber nicht leicht in Fäulniss; erst nach 14 Tagen hatte derselbe eine schwach alkalische Reaction angenommen. Der Geruch des Harnes war schwach, und auch nach mehreren Tagen durchaus nicht stinkend, sondern eher aromatisch. Beim Abdampfen verbreitete der Harn keinen sehr starken Harngeruch, wurde nur sehr wenig trübe beim Kochen, und hinterliess einen braunen, sauer reagirenden Harnsyrup, welcher beim Stehen ein krystallisirtes Ansehen annahm. An der Luft zerfloss derselbe wieder, und Alkohol schied aus demselben sehr viel Salze ab, während sich Harnstoff und Milchsäure auflösten.

Der feste Rückstand verbreitete beim Verkohlen keinen sehr üblen Geruch, dagegen entwichen aber weisse Dämpfe von Salmiak und Ammoniak. Aus der stark geglühten Kohle zog Wasser viel Chlor, ziemlich viel Schwefelsäure, etwas Phosphorsäure (als Pyrophosphorsäure) und wenig Kohlensäure, sämmtlich gebunden an Natron, und etwas Kali aus. Die weiter eingeäscherte Kohle lieferte etwas phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Talkerde.

Von den mehrere Male wiederholten Prüfungen des frischen Harnes mit den Alkalien, Säuren, Metallsolutionen u. s. w. will ich nur Folgendes anmerken. Die saure Reaction des Harnes war ziemlich stark, und ging nicht leicht in eine alkalische über. Sie rührte von Milchsäure her. Chlormetalle, schwefelsaure, phosphorsaure Salze, Talkerde-, Kalk- und Ammoniak-Salze waren darin erkenn-

bar. Ebenso auch jene eiweissstoffartige Substanz, welche sich fast immer in krankhaftem Harne vermehrt vorfindet, und von Galläpfeltinctur und Salpetersäure niedergeschlagen, durch Kochen des Harnes aber nur wenig oder gar nicht abgeschieden wird. Auffallend war die Reaction des salpetersauren Quecksilberoxyduls, welches, neben dem weissen Halbchlorquecksilber, noch einen grauen, in Salpetersäure aber wieder auflösslichen Niederschlag in dem Harne bewirkte. Da dieser Niederschlag, wie schon andere Metallsolutionen zeigten, nicht vom Schwefelquecksilber, sondern von reducirtem Quecksilber herrühren konnte, so muss die eiweissstoffartige Substanz diese Reduction veranlasst haben. Eine Prüfung auf unterschwefelige Säure zeigte die Abwesenheit derselben. Anderthalb-Chloreisen bewirkte einen starken, weissen und dann bräunlichen Niederschlag, während die Flüssigkeit roth gefärbt wurde. Hiernach wäre ein Gehalt von Schwefelcyan in dem Harne nicht ganz unwahrscheinlich*). Salpetersäure färbte auch nach längerm Stehen den Harn nicht roth, und bewirkte auch keinen Niederschlag in demselben.

Da eine genaue quantitative Analyse des Harnes für den beabsichtigten Zweck weder nothwendig, noch der Beschränkung der Zeit wegen ausführbar war, so begnüge ich mich nur mit der Angabe der Quantitäten der einzelnen Bestandtheile des Harnes nach einer Schätzung im Allgemeinen.

100 Theile Harn hinterliessen beim Abdampfen bis zur Syrupsconsistenz einmal 6,098, ein anderes Mal 6,106 Proc. fester Bestandtheile, in welchen folgende Substanzen enthalten waren:

Harnstoff in ziemlicher Menge.
Freie Milchsäure verhältnissmässig in reichlicher Menge.
Blasenschleim nebst
Eiweissstoff in nicht grosser Menge.
Schwefelsäure und
Chlor in verhältnissmässig grosser Quantität.
Phosphorsäure, ziemlich viel.
Natron in grösserer.
Kali in geringerer Menge.
Talkerde in ziemlicher, dagegen
Kalk in geringerer Menge.
Ammoniak in nicht unbedeutender Menge.
Schwefelcyan wahrscheinlich.
(Harnsäure konnte nicht aufgefunden werden.)

*) Oder von Essigsäure? *D. H.*

(Fortsetzung folgt.)

Amorphismus.

Ueber den Opal und den Zustand der Gestaltlosigkeit (Amorphismus) fester Körper,

vom

Akademiker und Conservator Dr. *Joh. Nep. Fuchs* *).

(Gelesen in der Akademie der Wissenschaften in München am 9. März 1833.)

Es hat sich bei den Mineralogen und Chemikern allmälig die Ansicht ausgebildet, dass die festen unorganischen Körper alle krystallinisch gebildet seyen, und dass diejenigen, bei welchen man nichts von Krystallisation wahrnehmen kann — die sogenannten dichten oder compacten Mineralien — als Aggregate von höchst kleinen, der Wahrnehmung sich entziehenden, Krystallen oder gleichsam Krystallkeimen betrachtet werden müssen. Von dieser Beschaffenheit sind ohne Zweifel die meisten dichten Mineralien; und wir überzeugen uns davon vorzüglich durch den allmäligen Uebergang krystallinischer — körniger und faseriger — Massen bis in die dichten, welche wir daher auch mit Recht jenen einverleiben, wenn sie in ihren übrigen physischen Eigenschaften und in der chemischen Constitution damit übereinkommen. Allein nicht allgemein gültig ist diese Ansicht; nicht alle dichten Massen lassen sich als solche Aggregate betrachten; nicht bei allen zeigt sich ein solcher Zusammenhang mit krystallinischen Gebilden; es giebt mehrere, bei welchen die Krystallisation spurlos vorübergegangen ist, und die daher *gestaltlose* oder *amorphe Körper* genannt werden können. Es sey

---

*) Aus den *bayerischen Annalen* 1833 N. 51. (Blatt für Literatur Nr. XXXIV.) S. 345—351. Von dem Herrn Verfasser für das Jahrbuch gefälligst eingesandt. *D. H.*

mir erlaubt, über diese Körper Einiges hier vorzutragen, und über ihren eigenthümlichen Zustand und dessen Bedeutung einige Betrachtungen anzustellen; wobei ich nicht blos auf Mineralien, sondern auch auf andere, diesen ähnliche Substanzen, Rücksicht nehmen will. Ich mache den Anfang mit dem *Opal*, welcher mir von den formlosen Körpern einer der wichtigsten zu seyn scheint, indem sich von ihm aus viel Licht auf die übrigen verbreitet.

Der reine Opal ist im Wesentlichen nichts anderes, als gestaltlose und compacte Kieselerde, wovon man sich überzeugen kann, sowohl wenn man ihn für sich genau betrachtet, als auch wenn man ihn mit dem reinen und vollkommen ausgebildeten Quarze, dem sogenannten Bergkrystalle vergleicht, welcher die gestaltete Kieselerde repräsentirt. Noch nie hat man ihn mit äusseren Krystallflächen versehen angetroffen, und sein Inneres ist so beschaffen, dass man bei Betrachtung desselben nicht auf den Gedanken kommen kann, es sey darin auch nur der geringste Keim von Krystallisation vorhanden. Sein glatter und glänzender Bruch, und überhaupt sein ganzer Habitus lässt diesen Gedanken nicht aufkommen, indem dieser Körper, wenn er nicht zufällig zerklüftet ist, ein Continuum von gleichem Zusammenhange nach allen Richtungen darstellt, so dass er in dieser Hinsicht mit den tropfbaren Flüssigkeiten zu vergleichen ist, bei welchen man sich nichts Krystallinisches vorstellen kann, wenn man sie in Gedanken auch bis in die feinsten Theile verfolgt.

Vom Quarz unterscheidet er sich auffallend durch viel geringeres specifisches Gewicht, weit geringere Härte, einfache Strahlenbrechung und vorzüglich auch durch das chemische Verhalten. Zu Pulver zerrieben verbindet er sich mit Kalk auf nassem Weg, und erhärtet damit unter Wasser; was eine Eigenschaft ist, welche dem Quarze nicht zukommt, wenn er auch in das feinste Pulver verwandelt worden, wie ich

schon bei einer andern Gelegenheit gezeigt habe *). Das Quarzpulver löset sich in siedender Kalilauge nur äusserst schwierig und langsam auf; das Opalpulver hingegen verschwindet darin nach einigen Minuten; ja sogar ganze Stücke dieses Körpers widerstehen diesem Auflösungsmittel in der Siedhitze nicht sehr lange. Bei der gewöhnlichen Temperatur wird der Quarz vom Kali gar nicht angegriffen, der Opal wird aber nach und nach ganz davon aufgelöst; und zwar nicht blos in Pulverform, sondern in ganzen Stücken. Nicht alle Varietäten desselben zeigen aber in dieser Hinsicht gleiches Verhalten; einige lösen sich in 2—3, andere erst in 4—5 Monaten auf; was auf eine bedeutende Verschiedenheit in der Cohärenz desselben schliessen lässt. Den stärksten Widerstand leistet der sogenannte Hyalith **).

Demnach findet zwischen Quarz und Opal ein grosser Unterschied statt, und der Grund davon wird kaum in etwas Anderem zu suchen seyn, als darin, dass jener gestaltet, und dieser gestaltlos ist. Allein da der Opal stets mehr oder weniger Wasser enthält, so sind viele der Meinung, dass er ein Kieselerde-Hydrat sey, und darum begreiflicherweise vom Quarz abweichen müsse. Herr *Breithaupt*, der zuerst den eigenthümlichen Zustand des Opals und ähnlicher Mineralien zur Sprache brachte, hat sogar die sonderbare Behauptung aufgestellt, dass er darum nicht krystallisirt seyn könne, weil er ein Hydrat sey. Allein der Wassergehalt des Opals wechselt von 3 Procent und darunter bis zu 12 Procent und darüber, und ist also nicht, wie bei den eigentlichen und grösstentheils krystallisationsfähigen Hydraten, constant; auch ist der Opal, wenn er durch Ausglühen alles Wasser verloren hat, noch Opal, er hat noch immer das nämliche Ansehen und löset sich fast noch eben so leicht in Kali auf, wie vorher. Ja selbst

---

*) S. meine Abhandlung: „*Ueber Kalk und Mörtel*" in *Ermann's* Journal für technische und ökonomische Chemie Band VI. *F.*

**) Den cohärentesten Opal würde wahrscheinlich die geschmolzene Kieselerde abgeben. *F.*

durch Schmelzung würde er wahrscheinlich nicht in Quarz verwandelt werden. Hierbei muss ich noch bemerken, dass es überhaupt eine Eigenschaft der meisten gestaltlosen Körper zu seyn scheint, mehr oder weniger Wasser in unbestimmten Verhältnissen zu absorbiren, oder, wenn sie auf ähnliche Weise wie der Opal entstanden sind, beim Austrocknen zurück zu halten.

Es ist öfters behauptet worden, dass der Opal in diejenigen Varietäten des Quarzes übergehe, welche unter den Namen Chalcedon und Feuerstein bekannt sind und als höchst feinkörnige krystallinische Massen betrachtet werden müssen. Wenn dieses der Fall wäre, so liesse sich vielleicht auch von dem Opal eine andere Ansicht gewinnen, indem er dann doch mittelbar als eine krystallinische Masse vom feinsten Korn an den Quarz könnte angereihet werden, wiewohl dabei doch immer noch Manches räthselhaft bliebe. Es ist in der That nicht zu läugnen, dass es von Chalcedon und Feuerstein Abänderungen giebt, welche viel Aehnliches mit dem Opal haben, so dass man oft ungewiss wird, wohin man sie stellen soll, ob zum Opal oder zu den genannten Varietäten des Quarzes. Allein dieser vermeintliche Uebergang ist nichts Anderes, als eine Vermengung dieser Mineralien — des Chalcedons und Feuersteins — mit Opal, wodurch das Ganze glänzender und in einem höhern Grade durchscheinend wird, weil die krystallinischen Quarztheilchen von Opalmasse umflossen sind. Es ist mir sogar mehr als wahrscheinlich, dass, wo nicht jeder, doch gewiss der meiste Chalcedon und Feuerstein von mehr oder weniger Opal durchdrungen sey, und dieses glaube ich aus dem Ergebnisse des nachstehenden Versuches schliessen zu dürfen. Ein plattes Stückchen geschliffenen Chalcedons, welcher eine blass bläulich graue Farbe hatte und stark durchscheinend war, wurde in mässig concentrirte Kalilauge gelegt, und in einem gut verschlossenen Glase sich selbst überlassen. Als ich nach Verlauf von 4 Monaten noch keine Veränderung daran bemerkte, so glaubte ich,

dass er gar nicht würde angegriffen werden, und achtete nicht weiter darauf. Allein als ich ihn nach ungefähr 9 Monaten wieder zu Gesicht bekam, fand ich ihn weiss und undurchsichtig. Ich liess ihn dann noch eine Zeit lang stehen, konnte aber keine weitere Veränderung mehr daran wahrnehmen. Nach Verlauf eines Jahres nahm ich ihn aus der Flüssigkeit, um ihn näher zu untersuchen. Er hatte 3,9 Procent am Gewicht verloren, war noch fast wie vorher glatt und glänzend, aber, bis auf einige zarte Streifen, die vorher nicht zu bemerken waren, und wahrscheinlich aus reinem Quarze bestanden, vollkommen undurchsichtig und ganz dem sogenannten Cascholong ähnlich. Im Kali war Kieselerde aufgelöst, welche dem Gewichtsverluste des Chalcedons gleich kam. Somit hat sich dieser Chalcedon als ein Gemenge von Quarz und Opal, welcher letztere durch das Kali extrahirt wurde, erwiesen; und es ist dadurch zugleich sehr wahrscheinlich geworden, dass der Cascholong nicht dem Opal, sondern dem Quarz angehöre.

Der Feuerstein würde ohne Zweifel bei der nämlichen Behandlung mit Kali ein ähnliches Resultat geben. Die weisslichen, matten und undurchsichtigen Partien, welche nicht selten in diesem Steine vorkommen, sind höchst wahrscheinlich nichts Anderes, als sehr feinkörniger Quarz oder Feuerstein ohne Opal. Die Beimengung von Opal ist vermuthlich die Ursache, warum der Feuerstein so sehr geeignet zu Flintensteinen ist — bekanntlich weit mehr, als der sogenannte Hornstein, dem der Opal gänzlich zu mangeln scheint, ausgenommen, wenn er sich dem Feuerstein oder Chalcedon nähert. Hier verdient noch erinnert zu werden, dass das specifische Gewicht dieser Steine etwas geringer ist, als das des Bergkrystalls; was mir auch dafür zu sprechen scheint, dass sie etwas Opal enthalten.

Der Opal bestehet auch nicht immer blos aus reiner Opalmasse, sondern schliest nicht selten etwas fein zertheilten Quarz ein. Ein milchweisser Opal, welcher ein halbes Jahr lang in Kalilauge gelegen hatte, hinterliess ein lockeres Skelet, welches beim Schütteln zu Pulver zerfiel, was

sich wie Quarzpulver verhielt. Vielleicht hat das, bis jetzt noch nicht genügend erklärte, Farbenspiel des edlen Opals seinen Grund in der Anwesenheit von, in einer gewissen Ordnung eingemengten, feinen Quarztheilen, wodurch das Licht verschieden gebrochen wird. Diese Ansicht erhält dadurch um so mehr Wahrscheinlichkeit, weil kein durchsichtiger Opal mit Farben spielt, sondern nur durchscheinender, am allerschönsten schwach durchscheinender, der vermuthlich durch eingemengten Quarz so getrübt ist. Durch die Behandlung des edeln Opals mit Kali würde man vielleicht darüber nähere Aufschlüsse erhalten können. Durch diese Behandlung lässt sich auch ausfindig machen, welche von den zerreiblichen Mineralien, die bald für Quarz, bald für Opal angesprochen werden, zu diesem, und welche zu jenem gehören. Die chemisch präparirte Kieselerde schliesst sich an den Opal an, indem sie, auch wenn sie stark ausgeglühet worden, im chemischen Verhalten damit übereinkommt.

Aus der Vergleichung des Opals und Quarzes mit einander geht das allgemein wichtige Resultat hervor, dass das nämliche materielle Substrat — hier Kieselerde — bald gestaltet, bald gestaltlos (amorph) auftreten und dabei, abgesehen von der Form, sich mit auffallend verschiedenen Eigenschaften bekleiden kann. Ich halte dieses Verhältniss nicht für minder beachtenswürdig, als den *Dimorphismus*, oder das Auftreten der nämlichen Substanz in zweierlei Formen — um so mehr, da der *Amorphismus*, wie ich nachher zeigen werde, gar keine seltene Erscheinung ist. Wir müssen demnach *zwei Zustände des Starren* unterscheiden, den des *Gestalteten* und den des *Gestaltlosen*, und dürfen Erstarren und Krystallisiren nicht für Eins halten.

Sehr viele Körper kennen wir nur im gestalteten, manche nur im gestaltlosen Zustande; viele lassen sich in beide Zustände versetzen. Von manchen, besonders von den pulverigen, können wir nicht bestimmt sagen, ob sie diesem oder jenem angehören. Gestaltlose Kör-

per entstehen sowohl auf trocknem, als auf nassem Wege. Alle, so verschieden sie auch in Hinsicht des materiellen Substrates sind, haben, wie alle Flüssigkeiten, beinahe gleiches Ansehen, sie mögen auf diesem oder jenem Weg entstanden seyn. Alle besitzen nur einfache Strahlenbrechung. Die Bildung gestalteter Körper wird schon seit langer Zeit *Krystallisation* genannt; bei der Erzeugung gestaltloser Körper kann man die *Verglasung* (Vitrificatio) unterscheiden, wenn sie auf trocknem, und die *Gerinnung* (Coagulatio), wenn sie auf nassem Weg entstehen. Es sind diess auch schon längst übliche Ausdrücke, es wurden aber damit keine richtigen und klaren Begriffe verbunden. Der Opal ist ein durch Coagulation entstandener Körper, und wird öfters noch ganz weich auf seiner Lagerstätte angetroffen. — Ich will nun einige der vorzüglichsten gestaltlosen Körper anführen, und dabei das Nöthige bemerken.

Vor allen verdient als ein völlig gestaltloser Körper das *gemeine Glas* genannt zu werden; es lässt sich daran eben so wenig, wie an dem Opal, eine Spur von Krystallisation wahrnehmen, mit welchem es auch die einfache Strahlenbrechung gemein hat. Das meiste Glas ist jedoch auch fähig zu krystallisiren, und bildet dann gewöhnlich eine krystallinische Masse, welche nicht mehr durchsichtig, sondern nur mehr oder weniger durchscheinend ist, weil sie aus einem Haufwerk von unzählig vielen kleinen Krystallen besteht. Ich brauche hierbei nur an das sogenannte *Réaumur'sche Porcellan* zu erinnern. Diese Umwandlung des Glases — *Entglasung* genannt — kommt bei der Glasfabrikation nicht selten vor, und verursacht dabei manchmal grosse Schwierigkeiten. Sie tritt besonders dann ein, wenn die Glasmasse von complicirter Mischung und sehr leichtflüssig ist. Die einzelnen Krystalle, welche man bisweilen im Glas antrifft, sind gewöhnlich nadelförmig; ich habe aber darunter auch deutliche vierseitige Prismen und quadratische Pyramiden gesehen. Diesen Krystallen und krystallinischen *Massen* gebührt nicht mehr der Name Glas; unser un-

vergesslicher *Frauenhofer* hat sie *Glassteine* genannt; gewöhnlich nennt man sie entglastes Glas. Der Glasstein unterscheidet sich vom Glase nicht blos dadurch, dass er gestaltet ist, sondern auch durch andere Eigenschaften, indem er merklich härter ist, als das Glas von der nämlichen Mischung, ein anderes specifisches Gewicht hat u.s.w.

Man kann annehmen, dass Glas und Glasstein ungefähr in dem Grade verschieden seyen, wie Opal und Bergkrystall. Es kommt jedoch der Glasstein nicht immer mit dem Glas in der chemischen Constitution genau überein, aus welchem er entstanden ist, indem sich bei der Krystallisation ein bestimmtes Mischungsverhältniss herstellt, was sehr oft im Glase nicht besteht. Daher krystallisirt auch die Glasmasse gewöhnlich nur theilweise oder es entsteht ein Gemenge von Glas und Glasstein. Ich habe aber doch auch Glassteine in grossen Massen gesehen, an welchen keine Spur von eigentlichem Glase zu entdecken war. Dass übrigens Körper von bestimmter Mischung sich verglasen lassen, davon überzeugen uns viele krystallisirte Mineralien, besonders Silicate, welche, ohne eine Veränderung in der chemischen Constitution zu erleiden, durch die Schmelzung vollkommene Gläser geben. Die nämliche Substanz kann demnach bald als Glas, bald als Krystall erscheinen. Zu den Gläsern gehören auch die *Schlacken* aller Art, wovon mehrere auch grosse Neigung zum Krystallisiren zeigen.

Die verglasbaren Körper haben das Eigenthümliche, dass sie beim Schmelzen nie so dünnflüssig und tropfbar werden, wie die übrigen, sondern stets zähe bleiben und sich in Fäden ziehen lassen. Man kann desshalb den Glasfluss nur als einen Zustand von sehr grosser Geschmeidigkeit betrachten. Daher lassen sich ungleichartige und in diesem Flusse befindliche Körper so schwer zu einem gleichartigen Ganzen vermischen. Darin liegt der Hauptgrund, warum sich so schwer wellen- und streifenfreie Gläser darstellen lassen. Und macht man eine solche Mischung, dass das Glas dünnflüssig wird, so hat man immer zu befürchten, dass es krystallisire, oder sich in Glasstein verwandle.

Von verglasten Mineralien verdienen vorzüglich angeführt zu werden der *Obsidian*, *Bimsstein*, *Pechstein* und *Perlstein*, und ich nehme keinen Anstand, dazu auch den *Leucit* zu rechnen. Dieser Körper, welcher einer Form des tesseralen Krystallsystemes seinen Namen gegeben hat, ist in meinen Augen kein Krystall, sondern, so zu sagen, nur ein Krystallmodell — zwar von Krystallflächen eingeschlossen, aber gestaltlos und glasartig im Innern. Wegen seiner Feuerfestigkeit konnte er im vulkanischen Feuer seinen regelmässigen äussern Umriss beibehalten, während die Form der kleinsten Theile und somit die krystallinische Structur verloren ging. Der Unbefangene wird darin vergebens den Würfel suchen, welchen *Haüy* als Grundform dieses Minerals angenommen hat; und wenn sich auch bisweilen Spuren davon fänden, so wären es nur Reste und Zeugen seiner ursprünglichen Structur, wie wir dergleichen auch bisweilen bei anderen zerstörten Krystallen antreffen. Vergleicht man den Leucit mit dem Analcim, so kann man sich kaum des Gedankens erwehren, dass er ursprünglich auch Analcim, Kali-Analcim, gewesen sey, mit dem Natrum-Analcim eine *Formation* bildend *). Jener würde im wasserfreien Zustand, als nunmehriger Leucit, eine ganz andere Form haben, wenn er wirklich krystallisirt wäre. Den Natrum-Analcim dürfen wir wegen seiner Schmelzbarkeit nicht in den Laven suchen; aber der Kali-Analcim könnte sich wohl unter ähnlichen Verhältnissen finden, unter welchen jener vorkommt. Wird der Natrum-Analcim, umgeben von feuerfestem Thon, in mässigem Feuer ausgeglüht, so wird er in Natrum-Leucit verwandelt.

---

*) Unter *Formation* verstehe ich den Inbegriff von unorganischen Specien, welche mit Beibehaltung des Grundtypus durch den Wechsel *vicariirender Bestandtheile* in einander übergehen, z. B. Alaun, Epidot, Granat, Amphibol, Augit, Fahlerz u. s. w. Es giebt darin bald eine grössere, bald eine kleinere Reihe von Zwischengliedern (intermediäre Mischungen), deren Extreme (Grenz-Mischungen) die reinen Specien repräsentiren, die bis jetzt zum Theil noch Ideale sind.

Im Mineralreiche kommen ausser dem Opale noch mehrere auf nassem Weg, oder durch Coagulation, erzeugte gestaltlose Körper vor, als: *Allophan*, *Psilomelan*, *Uranpecherz*, *Kupfergrün*, *Thraulit* u. s. w., welche fast alle Kieselerde, oder vielmehr Opal enthalten, und daher *Opalate* genannt werden könnten. Zu dieser Gruppe dürfte vielleicht auch der *Gadolinit* gerechnet werden. *Haüy* wollte zwar daran äussere Krystallflächen gesehen haben; allein sein Inneres ist so beschaffen, dass man, wenn man nicht überall Krystallisation sehen will, nicht auf den Gedanken kommen kann, dass die Krystallisationskraft bei seiner Bildung wirksam gewesen sey. Das merkwürdige Phänomen des Erglühens, wenn er bis auf einen gewissen Punct erhitzt wird, ist vermuthlich eine Folge seines Uebergangs aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit in den der Gestaltung, oder, wenn ich so sagen darf, des Erwachens der Krystallisationskraft. Ich glaube überhaupt, dass an der Feuer-Erscheinung bei vielen chemischen Processen die Gestaltung uud Umgestaltung (*Transformation*) der Körper grossen Antheil habe.

Gestaltlos und coagulirt sind auch viele aus den organischen Reichen abstammende unorganische Körper, und mehrere darunter scheinen gar nicht gestaltungsfähig zu zu seyn. Dazu gehören alle *Erdharze* und *Steinkohlen*, und dazu sind auch zu rechnen viele andere Bestandtheile der organischen Körper, als: die *Harz*- und *Gummi-Arten*, die *thierische* Gallerte u. s. w.

Ausser den gestaltlosen glasartigen Producten, wovon vorhin die Rede war, werden in den chemischen Laboratorien auch auf nassem Wege viele gestaltlose coagulirte Körper hervorgebracht, besonders durch die Präcipitation. Alle schleim- und gallertartige Niederschläge sind amorphe Substanzen, und viele darunter trocknen zu Harz- oder Gummi-artigen Massen aus. Einige erheben sich später aus diesem Zustand und gehen allmälig in krystallinische Pulver über, wobei sie sich in einen viel kleinern Raum zusammenziehen.

Dass einige davon, durch Austrocknen und besonders durch Ausglühen, in den, sonst für sie geeigneten, Auflösungsmitteln schwer auflöslich und manche sogar ganz unauflöslich werden, mag zum Theil seinen Grund darin haben, dass sie bei dieser Behandlung in den krystallinischen Zustand übergehen. In Hinsicht dieses Verhaltens, zeichnen sich, wie bekannt ist, die Oxyde des Chroms, des Eisens, des Zinns und des Zirkoniums vorzüglich aus. Dass das Zinnoxyd beim Ausglühen krystallisire, ist desshalb um so wahrscheinlicher, weil es nachher in dem chemischen Verhalten mit dem natürlichen krystallisirten Zinnoxyde — dem Zinnsteine — ganz übereinkommt. Es muss auch die Härte desselben haben, weil es, wenn es auf trockenem Wege dargestellt worden, mit Vortheil beim Poliren harter Körper angewandt wird. Ebendasselbe lässt sich vom Eisenoxyde sagen, indem es sich nach dem Glühen wie Eisenglanz verhält. Der *Mineralkermes*, in Betreff dessen Natur man sich bis jetzt noch nicht hat vereinigen können, ist vielleicht nichts Anderes, als gestaltloses Schwefelantimon und blos in dieser Beziehung verschieden von dem Antimonglanz, in welchen er durch Schmelzung verwandelt wird.

In Hinsicht der Gestaltungs-Fähigkeit, oder des Vermögens, sich aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit zu erheben, zeigen sich die verschiedenartigen Körper sehr verschieden: Einige verhalten sich unter allen Umständen so, dass man sagen möchte, sie seyen ganz unfähig sich je zu gestalten; z. B. das Wasserglas, der Tartarus boraxatus u. s. w. und mehrere vorhin schon angeführte.

Andere legen nur unter gewissen Umständen ihre Gestalt ab und nehmen sie unter anderen wieder an, wozu unter anderen die Kieselerde und verschiedene verglasbare Körper gehören. Ich möchte hier auch den *Schwefel* nennen. Stärker erhitzt, als zu seiner Schmelzung nothwendig ist, und in Wasser gegossen, bildet er gleichsam ein weiches Glas von dunkel hyacinthrother Farbe; nach einiger Zeit nimmt er aber freiwillig seine vorigen Eigenschaften *wieder an*, was offenbar eine Folge von Krystallisation ist.

Dem gestaltlosen Schwefel verdankt vielleicht der Mineralkermes seine Farbe.

Viele Körper besitzen ein solches Gestaltungs-Vermögen, dass sie sich auf keine Weise im festen Zustande für sich gestaltlos darstellen lassen. Längst bekannt und berühmt ist in dieser Hinsicht das *phosphorsaure Bleioxyd*, was beim Erstarren stets krystallisirt, wobei es stark erglüht, wie ich vor vielen Jahren schon bemerkt habe *). Auch das reine Bleioxyd erstarrt, wenn es nicht in irdenen Tiegeln geschmolzen worden, stets zu einer krystallinischen Masse, und diejenigen haben Unrecht, welche sagen, dass es sich verglasen lasse. Diesem ähnlich verhält sich auch das Wismuthoxyd und mehrere andere Körper. Und es wird schwerlich weit gefehlt seyn, wenn ich behaupte, dass alle Schmelzproducte, namentlich alle Löthrohr-Proben, welche vor dem Erstarren durchsichtig sind, und nach dem Erstarren undurchsichtig oder nur durchscheinend sich zeigen, ganz oder theilweise krystallisiren, eigentlich höchst feinkörnige krystallinische Massen bilden, die bekanntlich nie vollkommen durchsichtig sind. Es ist mir auch nicht unwahrscheinlich, dass die glasige *arsenige Säure* darum mit der Zeit ihre Durchsichtigkeit verliere, weil sie sich allmälig in eine krystallinische Masse verwandelt.

Es entsteht nun die wichtige Frage: Kann man den Uebergang eines gestalteten Körpers in den Zustand der Gestaltlosigkeit, und umgekehrt, als einen chemischen Process betrachten? und: kann man einen gestaltlosen Körper, welcher mit einem gestalteten das nämliche materielle Substrat hat, wie z. B. der Opal mit dem Quarze, für eine eigene unorganische Species ansehen, oder muss man diesen jenem als eine blose Varietät einverleiben? Da es nicht blos die Abwesenheit der Gestalt ist, wodurch der gestaltlose Körper sich von dem gestalteten unterscheidet, sondern auch in der Dichtigkeit, die bei jenem gewöhnlich, wo nicht immer, geringer ist, als bei diesem, in der Härte,

*) *Neues Journal für Chemie und Physik* B. XVIII. S. 292.

im Verhalten zum Licht und zu den chemischen Agentien eine auffallende Abweichung stattfindet: so glaube ich jenen von diesem mit dem nämlichen Rechte für specifisch verschieden halten zu dürfen, mit welchem man zwei, in den Grundgestalten verschiedene und in der chemischen Constitution übereinkommende, Körper für verschiedene Specien hält. Allein da die Gestaltlosigkeit keine positive Eigenschaft ist, und mithin den gestaltlosen Körpern ein Merkmal der specifischen Differenz abgeht: so kann man sie mit den gestalteten nicht in gleichen Rang setzen, und ich schlage daher vor, sie *After-Specien* zu nennen.

Sonach ist auch die erste Frage schon beantwortet, und zwar damit, dass man die Umwandlung gestalteter Körper in gestaltlose als einen chemischen Process gelten lassen muss, weil sie nämlich dadurch specifisch oder qualitativ verändert werden. Auf keinem Falle kann sie als eine blose mechanische Veränderung, wie z. B. die Pulverisirung der Körper ist, betrachtet werden. Der in das feinste Pulver verwandelte Quarz ist noch Quarz, und so der Opal; und jener lässt sich durch Zermalmung, könnte man auch das Pulver ohne Schmelzung wieder zu einem Ganzen vereinigen, nicht in diesen verwandeln. Man würde dadurch nur eine hornsteinartige Masse, aber keinen Opal erhalten. So kann man den Demant — den gestalteten Kohlenstoff — durch Pulverisiren nicht in Lampenschwarz — in den formlosen Kohlenstoff, so dadurch den Saphir nicht in Thonerde umwandeln u. s. w. Kurz, durch mechanische Kräfte lassen sich die Körper eben so wenig entstalten als gestalten; das Eine, wie das Andere, kann nur durch Aufregung der inneren Kräfte der Körper, nur durch einen chemischen Process geschehen. — Der Process, wodurch die Körper gestaltet werden, heisst *Krystallisation*, nnd den, wodurch sie entstaltet werden, kann man *Deformation* nennen.

Deformation der Körper findet nicht nur in den oben angeführten Fällen Statt, sondern sie kommt häufig noch, wenn auch öfters nur schnell vorübergehend, unter anderen Umständen vor, und spielt, wie ich glaube, bei dem

ewigen Wechsel und Kreislauf in der Körperwelt eine nicht unbedeutende Rolle. Ich kann nicht umhin, noch Einiges darüber zu bemerken, obwohl ich voraussehe, dass es wenig Eingang finden wird, weil es mit gegenwärtig herrschenden Meinungen im Widerspruche steht. Die Deformation geht, meiner Meinung nach, jeder chemischen Synthesis voraus, ja, muss ihr vorausgehen. Diesen Process, wodurch ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen vereinigt werden, werden wir zwar schwerlich jemals in seiner ganzen Tiefe ergründen, allein es ist doch immer schon etwas gewonnen, wenn eine unrichtige Vorstellung, welche den Standpunct der Forschung verrückt, und vom Wege zur Wahrheit ablenkt, auf die Seite geschafft wird. Für eine solche Vorstellung halte ich diejenige, nach welcher bei der chemischen Verbindung die gestalteten Molecüle des einen Körpers an die des andern ohne Weiteres sich anlegen, so dass also das chemische Product eigentlich nichts Anderes als ein höchst feines und inniges Gemenge wäre. Allein, abgesehen von anderen Einwendungen, welche sich gegen diese Ansicht machen lassen *), hat sie das gegen sich: dass danach nicht zu begreifen ist, wie die gestalteten Molecüle von zwei Körpern durch Juxtaposition zu einem Producte sich verbinden können, dessen Gestalt mit den Formen jener Molecüle nicht verträglich ist, oder, wie sich die Form des einen in die des andern fügen kann; dass sich ferner danach die Entstehung von generisch verschiedenen Gestalten bei Vereinigung der nämlichen Substanzen in verschiedenen quantitativen Verhältnissen, so wie auch der Dimorphismus schlechterdings nicht erklären lässt. Ich kann mich daher mit jener Ansicht nicht befreunden, sondern bin vielmehr der Meinung, dass die chemisch sich verbindenden Körper vorher ihre Gestalt ablegen müssen, und erst dann mit ein-

*) S. in diesem Betreff die meisterhaften Abhandlungen des Hrn. Geh. Ober-Bergraths *Karsten* im *Neuen Jahrbuche der Chemie und Physik* B. V. S. 394 und in den *Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* vom J. 1824, herausgegeben im J. 1826. S. 1—89.

ander die neue Gestalt annehmen können, zu welcher sie Neigung haben, oder wozu sie durch das neue Product der ihnen inwohnenden Kräfte disponirt werden; und ich glaube dieses um so mehr, weil die Krystallisation, wie eine repulsive Kraft, der chemischen Verbindung der Körper entgegenwirkt, und daher aufgehoben seyn muss, wenn jene beginnen soll. Die Deformation muss demnach, wie schon gesagt, jeder chemischen Verbindung vorausgehen, und nur dadurch, dass die Körper durch den Zustand der Gestaltlosigkeit gehen, können sie ihre Individualität dem chemischen Producte zum Opfer bringen, und sich in diesem mit einer neuen Gestalt und überhaupt mit neuen Eigenschaften bekleiden, welche zum Theile, wie wir wissen, in unzertrennlichem Zusammenhange mit der Gestalt stehen.

Seine Gestalt muss, meiner Meinung nach, auch jeder unorganische Körper ablegen, wenn er in das organische Reich eingehen und einem organischen Körper assimilirt werden will. Krystallisation und Leben sind schlechterdings nicht mit einander verträglich, und so wie irgend eine Substanz in einem organischen Körper sich krystallinisch zu bilden beginnt, so fällt sie in demselben Momente dem unorganischen Reich anheim. Der Krystall ist, so zu sagen, der Markstein zwischen dem organischen und unorganischen Reiche; und man könnte letzteres, wozu auch viele aus dem erstern abstammende Körper gehören, schicklich das Reich der Krystallisation nennen. Es müssen mithin alle unorganischen Substanzen, welche von einem organischen Körper aufgenommen werden und durch ihn gehen, in so fern sie constituirende Theile desselben sind und unter der Herrschaft der Lebenskraft stehen, auf diesem ganzen Wege gestaltlos seyn. Dieses beweist uns insbesondere die *Kieselerde*, *eines der vorzüglichsten Nahrungsmittel der meisten Vegetabilien*, welche sich öfters aus gewissen Pflanzen, namentlich aus den Bambus-Arten als eine gallertartige Masse, als ein wahrer Opal — *Tabashir* genannt — ausscheidet. Wahrscheinlich nehmen *auch die* Pflanzen aus dem Mineralreiche die ihnen nöthi-

gen oder erspriesslichen Substanzen leichter auf und gedeihen besser, wenn die Mineralien, mit welchen sie in Berührung kommen, gestaltlos sind; und darin liegt vielleicht auch eine Mitursache, warum manche gebrannte Silicate denselben so zuträglich sind und warum der vulkanische Boden in der Regel so fruchtbar ist, weil nämlich durch das Feuer manche Silicate entfaltet, oder, wenn ich so sagen darf, *Quarzate* in *Opalate* verwandelt, und dadurch den Pflanzen zugänglicher gemacht werden.

Auf ähnliche Weise, wie die Kieselerde durch die vegetabilischen, geht ohne Zweifel auch der phosphorsaure und kohlensaure Kalk durch die thierischen Körper, und letzterer wird bei Bildung der Muscheln, Perlen, Korallen u. s. w. wahrscheinlich anfangs auch gallertartig ausgeschieden.

Da in der gegenwärtigen Zeit Aller Augen den Krystallen zugewandt sind, und man sie bis in die grösste Tiefe und Breite verfolgt, auch wohl manchmal etwas, wovon die Natur nichts zu wissen scheint, in sie hineinträgt, und sogar so kühn wurde, auch hin und wieder bei den organischen Körpern von Krystallisation zu sprechen: so habe ich geglaubt, auch auf die Gestaltlosigkeit der Körper einen Blick werfen zu müssen, und dafür einmal das Wort nehmen zu dürfen, in der Meinung, dass sie als ein besonderer, und zwar sehr wichtiger, Aggregatzustand der festen Körper zu betrachten sey. Sie wurde zwar von Anderen bisweilen schon leise berührt, aber noch nie hat man sich, meines Wissens, deutlich und laut darüber ausgesprochen. Ich weiss wohl, dass es dabei noch mancherlei Bedenklichkeiten giebt, glaube aber, dass sie sich in der Folge heben werden. Gestaltlosigkeit der Körper wird man vielleicht sagen, gestattet keine Vorstellung, ist ein Unding; man kann von der Gestalt eben so wenig abstrahiren, als von Raum u. s. w.

Hierzu muss ich noch einmal ausdrücklich bemerken, dass ich unter Gestaltlosigkeit nichts Anderes verstehe, als Abwesenheit der Krystallisation; dass es aber solche feste Körper giebt, welche keine Spur davon zeigen, und über-

haupt so beschaffen sind, dass man auf keine Weise darauf schliessen kann, möchte schwerlich bezweifelt werden können. Für die Krystallgestalt muss allerdings etwas Anderes, etwas Bestimmtes und Naturgemässes substituirt werden, was jedoch nicht in Bezug auf den äussern Umriss der amorphen Körper oder Aggregate geschehen kann, welcher zufällig ist und unbegrenzt mannichfaltig seyn kann, sondern lediglich nur in Hinsicht auf die kleinsten Aggregationstheile, welche sich der Wahrnehmung entziehen. Dieses Substitut muss ferner bei allen diesen Körpern das nämliche seyn, weil alle, wie oben schon gesagt wurde, einander sehr ähnlich sind. Was kann aber dieses seyn? Meines Erachtens nichts als das Unendlicheck — die *Kugel*, welche wir auch allen Flüssigkeiten beilegen, und die vielleicht nicht mit Unrecht die Muttergestalt der Körperwelt genannt werden dürfte. Die amorphen festen Körper haben auch in der That, abgesehen von der Starrheit, sehr viel Aehnliches mit den Flüssigkeiten, und ich würde sie auch *starre Flüssigkeiten* nennen, wenn es nicht nach unseren gegenwärtigen Begriffen eine contradictio in adjecto wäre.

Vermischte medicinisch-chemische Notizen.

1. *Verhalten des Opiumextractes zum Quecksilbersublimat.*

Da die meisten Quecksilberoxydsalze durch viele organische Substanzen zersetzt und theilweise reducirt werden, und eben so der Quecksilbersublimat von vielen organischen Substanzen aus dem Zustande des Chlorids in den des unlöslichen Chlorürs übergeführt wird, die praktischen Aerzte indess häufig mit gutem Erfolge den Quecksilbersublimat in Verbindung mit Opium oder mit Opiumextract verordnen: so fühlte sich Herr *Cailliot* dadurch veranlasst, die Wirkung des Opiumextracts auf den Quecksilbersublimat durch einige Versuche zu prüfen. Er überzeugte sich dabei, dass der Sublimat zwar theil-

weise wirklich in Calomel umgewandelt werde durch das wässerige Opiumextract, ein anderer Theil desselben sich aber mit den wirksamen Grundstoffen des Opiums zu mehr oder weniger zusammengesetzten löslichen Verbindungen vereinige. 16 Grm. Opiumextract und 0,4 Grm. Quecksilberchlorid wurden, jedes für sich in Wasser gelöst, mit einander gemischt; augenblicklich entstand ein brauner flockiger Niederschlag. Damit der vegetabilische Körper seinen Einfluss auf den metallischen recht vollständig entwickeln könne, wurde der Niederschlag erst nach Verlauf von 14 Tagen getrennt und durch successive Waschungen mit Wasser und Weingeist dann alles Lösliche davon getrennt. Durch Ammoniak wurde derselbe nun schwarz und durch verdünnte Hydroïodinsäure grünlichgelb gefärbt. Die Waschwasser, besonders die ersten, besassen einen bittern, styptischen Geschmack, wie die Quecksilbersalze und die Opiumalkaloide. Mit ein wenig Iodkalium behandelt, (0,05 Grm. auf 32 Grm. der Flüssigkeit) lieferten sie einen weissen, voluminosen, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit, in welcher sich der erstgenannte Niederschlag befunden hatte, war dunkelbraun, besass einen, die Speichelaussonderung stark erregenden, metallischen Geschmack, und liess auch nach Verlauf von beinahe sechs Wochen keine Spur von Quecksilberchlorür fallen. Zusatz einer neuen Quantität von Quecksilberchlorid brachte einen braunen Niederschlag hervor, und Iodkalium erzeugte ein Präcipitat, welches die Eigenschaft besass, von Schwefel- und Salzsäure röthlich gefärbt zu werden. (*Journ. de Pharm.* April 1833. S. 221—222.)

---

2. *Berlinerblau haltiger Harn.*

Herr Professor *Cantu* zu Turin untersuchte einen blauen, von Herr Dr. *Bernetti* beobacheten, Harn eines achtjährigen Mädchen, das, ausser schwachen Kolikschmerzen kurz vor dem Harnlassen, kein Uebelbefinden wahrnehmen liess, auch keine Arzeneien, weder zu die-

ser Zeit, noch kurz vorher, eingenommen hatte. Besonders dunkel gefärbt, wie verdünnte schwefelsaure Indiglösung, war der Nachtharn. Er besass nur einen schwachen Harn-Geruch und -Geschmack; vielmehr war ersterer Syrup-artig und letzterer entschieden süsslich. Auch liess sich Harnzucker abscheiden, während Harnstoff und Harnsäure nur in sehr geringer Menge vorhanden waren. *Cantu* glaubt, dass diese Stoffe hier durch den Harnzucker und das Berlinerblau vertreten würden; denn von letzterm leitet er die blaue Farbe des Harns ab. Unter Abschluss der Luft, oder mit Schwefelsäure angesäuert, um die Alkalescenz des Harnes durch Ammoniakentwickelung zu verhüten, blieb die blaue Farbe des Harns mehrere Wochen lang unverändert. Sie verlor sich aber in dem Grad als der Harn durch freiwillige Zersetzung ammoniakalisch wurde, ward indess nach einiger Zeit wieder hergestellt durch Bildung von Essigsäure aus dem Harnzucker, so wie durch Zusatz einer andern Säure. Eben so wirkten Kali und andere Säuren, nach einander angewandt, entfärbend und die Farbe wieder herstellend. Säuren für sich und selbst Chlor, in geringer Menge angewandt, bewirkten keine Veränderung der Farbe. Aus dem Rückstande nach trockener Destillation des Harnextractes, wobei nur wenig Ammoniak sich bildete, liess sich eine beträchtliche, aber nicht quantitativ bestimmte, Menge von Eisen ausziehen. Als scharf bewiesen kann man die Gegenwart des Eisencyanür-Cyanids in diesem Harne durch die bezeichneten Versuche indess wohl nicht betrachten. Uebrigens beruft sich Herr *Cantu* auf mehrere frühere, bekannte Beispiele angeblichen, aber eben so wenig scharf bewiesenen, Vorkommens von Berlinerblau und Blausäure in verschiedenen Harnarten, im Blute, im Schweisse, im Auswurfe Schwindsüchtiger u. s. w., und schliesst daraus auf die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Blausäure im thierischen Körper während gewisser krankhafter Zustände, deren zerstörende Wirkung indess häufig durch ihre Verbindung mit vorhandenen Basen gelähmt werde. Endlich zeigt er sich sogar geneigt, die indische Cholera von Blausäure-Erzeugung im Körper abzuleiten — eine Hypothese, welche allerdings in dem Mund eines Chemikers etwas verführerisch klingt, gehörig gewürdigt aber dennoch keinen grössern Werth hat, als die Unzahl der übrigen, welche dieser böse Gast zu Tage gefördert. (Auszug aus den *Mém. de l'Acad. roy. de Turin* in dem *Journ. de Pharm.* April. 1833. S. 192 — 198.)

D. H.

Taf. I.

Fig. 4.

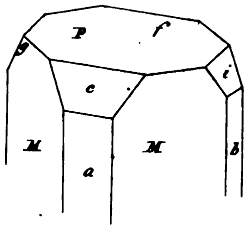


Fig. 5.

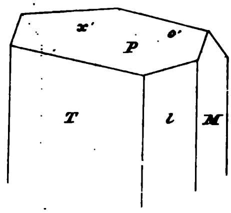


Fig. 6.

